

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-020721
(43)Date of publication of application : 23.01.2002

(51)Int.Cl. C09J183/04
C08F222/40
C08F290/06
C09J 4/00
C09J135/00

(21)Application number : 2001-111164 (71)Applicant : NATL STARCH & CHEM INVESTMENT
HOLDING CORP
(22)Date of filing : 10.04.2001 (72)Inventor : HERR DONALD E

(30)Priority
Priority number : 2000 549639 Priority date : 14.04.2000 Priority country : US

(54) DIE ATTACH ADHESIVE USED IN MICROELECTRONIC DEVICE

(57)Abstract:
PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an adhesive for semiconductor packages, used for bonding integrated circuit chips to lead frames or other substrates, capable of meeting all the requirements, such as adhesive strength and flexibility, making it possible to be reworked and capable of being removed without destroying the substrate.
SOLUTION: This adhesive composition comprises a thermosetting adhesive used for bonding electronic parts to the substrate, wherein the composition contains one or more poly- or mono-functional maleimide compounds, or one or more poly- or mono-functional vinyl compounds other than the maleimide compounds, or a combination of the maleimide compounds and the vinyl compounds, a curing initiator, and optionally one or more fillers.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 04.02.2005
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2002-20721
(P2002-20721A)

(43)公開日 平成14年1月23日(2002.1.23)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
C 0 9 J 183/04		C 0 9 J 183/04	4 J 0 2 7
C 0 8 F 222/40		C 0 8 F 222/40	4 J 0 4 0
290/06		290/06	4 J 1 0 0
C 0 9 J 4/00		C 0 9 J 4/00	
135/00		135/00	
審査請求 未請求 請求項の数4 O L 外国語出願 (全 60 頁)			

(21)出願番号 特願2001-111164(P2001-111164)

(22)出願日 平成13年4月10日(2001.4.10)

(31)優先権主張番号 09/549639

(32)優先日 平成12年4月14日(2000.4.14)

(33)優先権主張国 米国(US)

(71)出願人 501143888

ナショナル スターチ アンド ケミカル
インベストメント ホールディング コ
ーポレーション
アメリカ合衆国, デラウェア 19803-
7663, ウィルミントン, シルバーサイド
ロード 3411, コンコード プラザ-タレ
イ 2

(72)発明者 ドナルド イー. ハー

アメリカ合衆国, ペンシルベニア 18901,
ドイルスタウン, プーラー ロード 125

(74)代理人 100077517

弁理士 石田 敬 (外4名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 超小型電子装置において使用するためのダイ接着剤

(57)【要約】 (修正有)

【課題】半導体パッケージ用接着剤は集積回路チップをリードフレーム又は他の基板へ結合するのが、目的である。接着力および柔軟性等要求事項にすべて合致し、しかも手直し可能であり、基板を破壊することなく除去する事が可能な接着剤を提供する。

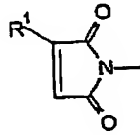
【解決手段】電子部品を基板に結合するための熱可塑性または熱硬化性接着剤は、1種以上の多-または単官能価マレイミド化合物、またはマレイミド以外的一种以上の単又は多官能ビニル化合物、またはマレイミド化合物およびビニル化合物の組み合わせ、硬化開始剤および任意に1種以上の充填剤を含む。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板に電子部品を結合するために使用する硬化性接着剤組成物であって、マレイミド化合物並びにラジカル開始剤、光開始剤およびそれらの組み合わせからなる群から選択される硬化開始剤を含み、前記マレイミド化合物は、式 $(M-X)_n-Q$ (式中、 n は1～6である) を有し、そして、

(a) M は以下の構造を有するマレイミド部分であり、

【化1】

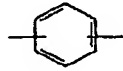


(I)

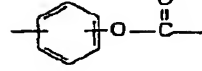
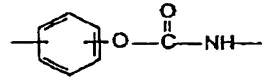
10

*

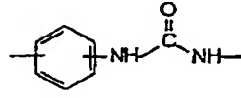
(II)



および (IV)

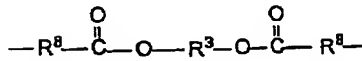


(III)



(c) Q は以下の構造を有するエステルである、

【化3】



(式中、 R^3 は構造、 $-(CR^{12})_g-(O)_{1.0}-(CR^{12})_e-(Si-R^{12}-O)_f-Si-R^{12}-(CR^{12})_g-(O)_{1.0}-(CR^{12})_g$ を有するシロキサンであり、式中、 R^1 置換基は各位置に対して独立に H または1～5個の炭素原子を有するアルキル基であり、 R^8 は1～20個の炭素原子を有する直鎖または分岐鎖アルキルまたはアルキレンオキシであり、 R^4 置換基は各位置に対して独立に1～5個の炭素原子を有するアルキル基、またはアリール基であり、 e および g は独立に1～10であり、 f は1～50である)、前記接着剤組成物。

【請求項2】 基板に電子部品を結合するために使用する硬化性接着剤組成物であって、マレイミド化合物並びにラジカル開始剤、光開始剤およびそれらの組み合わせからなる群から選択される硬化開始剤を含み、前記マレイミド化合物は、式 M_n-Q (式中、 n は1～6である) を有し、そして、

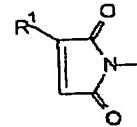
(a) M は以下の構造を有するマレイミド部分であり、

【化4】

* (式中、 R^1 は H または1～5個の炭素原子を有するアルキル基である)

(b) X は以下の構造を有する芳香族基の群から選択される芳香族基であり、

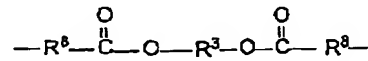
【化2】



30 (式中、 R^1 は H または1～5個の炭素原子を有するアルキル基である)

(b) Q は以下の構造を有するエステルである、

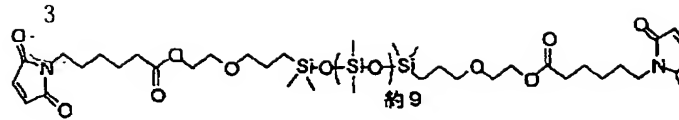
【化5】



(式中、 R^3 は構造、 $-(CR^{12})_g-(O)_{1.0}-(CR^{12})_e-(Si-R^{12}-O)_f-Si-R^{12}-(CR^{12})_g-(O)_{1.0}-(CR^{12})_g$ を有するシロキサンであり、式中、 R^1 置換基は各位置に対して独立に H または1～5個の炭素原子を有するアルキル基であり、 R^8 は1～20個の炭素原子を有する直鎖または分岐鎖アルキルまたはアルキレンオキシであり、 R^4 置換基は各位置に対して独立に1～5個の炭素原子を有するアルキル基、またはアリール基であり、 e および g は独立に1～10であり、 f は1～50である)、前記接着剤組成物。

【請求項3】 マレイミド化合物が以下の式、

【化6】



を有する、請求項2に記載の硬化性接着剤組成物。

【請求項4】 請求項1～3のいずれかに記載の組成物から製造された硬化接着剤組成物により基板に結合された電子部品を含む電子組立て品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、超小型電子装置または半導体パッケージにおける接着剤としての使用に適する組成物に関する。

【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】接着剤組成物、特に導電性接着剤は、半導体パッケージおよび超小型電子装置の製作および組立てにおける種々の目的のために用いられる。さらに目立つ用途は、集積回路チップのリードフレームまたは他の基板への結合、および回路パッケージまたは組立て品のプリント配線板への結合である。

【0003】電子パッケージにおける導電性接着剤に対する要求事項は、それらが、良好な機械的強度、成分または担体に影響を及ぼさない硬化特性、および工業において最近用いられる既存アプリケーション機器に適合するチキソトロピー性を有する、ということである。

【0004】接着結合または相互接続技術の別の重要な態様は、結合を手直しするための能力である。大量汎用製品を含むシングルチップパッケージに対して、故障チップは有意な損失なしで廃棄することが可能である。しかし、ただ1個の故障チップによりマルチチップパッケージを廃棄することは高価につくことになってしまい、結果として、故障チップを手直しするための能力が製造上の利益になるであろう。今日、半導体産業界内の主要な推進力の一つは、接着力および可撓性に対するすべての要求事項に合致するが、しかも手直しも可能である、すなわち、基板を破壊することなしに除去することが可能である接着剤を開発することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、1種以上の単または多官能価マレイミド化合物、またはマレイミド化合物以外の1種以上の単または多官能価ビニル化合物、またはマレイミド化合物およびビニル化合物の組み合わせ、硬化開始剤、および任意に1種以上の充填剤を含む、電子装置において使用するための接着剤組成物である。

【0006】別の態様において、本発明は上記硬化性接着剤組成物から得られる硬化接着剤である。

【0007】別の態様において、本発明は、1種以上の単または多官能価マレイミド化合物、またはマレイミド

化合物以外の1種以上の単または多官能価ビニル化合物、またはマレイミド化合物およびビニル化合物の組み合わせ、硬化開始剤、および任意に1種以上の充填剤を含む組成物から製造された硬化接着剤組成物により基板に結合された電子部品を含む超小型電子組立て品である。

【0008】本発明の接着剤組成物において用いられるマレイミドおよびビニル化合物は、硬化可能な化合物であり、それらは架橋により、または架橋なしで重合可能であることを意味する。本明細書において用いられるように、硬化することは、架橋によるか、または架橋なしで重合することを意味する。当該技術分野において理解されているように、架橋は、元素、分子基、または化合物の橋による二つのポリマー鎖の結合であって、加熱により起こる。架橋密度が上がるにつれて、材料の特性は熱可塑性から熱硬化性に変わり得る。

【0009】単または多官能価化合物の賢明な選択と量により広範囲の架橋密度のポリマーを製造することが可能である。多官能価化合物の反応比率が大きければ大きいほど、架橋密度は大きくなる。熱可塑性特性が望まれる場合には、接着剤組成物は架橋密度を限定するために単官能価化合物から製造することが可能である。多官能価化合物の量が必要な熱可塑性特性を減じない量に限定されるならば、少量の多官能価化合物は、組成物に対していくぶんかの架橋および強度を提供するために添加することが可能である。これらの指標内において、個々の接着剤の強度および弾性は、特定の末端使用用途に合わせることが可能である。

【0010】組立て品を手直しすることが必要であり、熱可塑性材料が用いられている場合において、電子部品は基板からほじくり出すことが可能であり、あらゆる残留接着剤は、それが軟化し容易に除去されるまで熱することが可能である。

【0011】架橋密度も制御されて、次ぎの加工および処理温度に耐えるために硬化接着剤におけるガラス転位温度に広い幅を与えることも可能である。

【0012】本発明の接着剤組成物において、マレイミド化合物およびビニル化合物は、独立に、または組み合わせで用いることが可能である。マレイミドまたはビニル化合物、または両方は、存在する有機成分（あらゆる充填剤を除き）に対して2～98質量%の量で硬化性パッケージ接着剤組成物中に存在する。

【0013】接着剤組成物は、さらに、反応性が高く、通常寿命の短い1個以上の不對電子を有し、連鎖機構によって化学反応を開始することが可能である分子断片に分解する化学種であると定義される、少なくとも1個の

ラジカル開始剤を含む。ラジカル開始剤は、有機化合物（あらゆる充填剤を除き）に対して質量で0.1～10%、好ましくは0.1～3.0%の量で存在する。ラジカル硬化機構は、迅速な硬化を与えると共に、硬化前の長い保存寿命を持つ組成物を提供する。好ましいラジカル開始剤には、過酸化物、例えば、過オクタン酸ブチルおよびジクミルペルオキシド、アゾ化合物、例えば、2,2'-アゾビス(2-メチルプロパニトリル)および2,2'-アゾビス(2-メチルブタンニトリル)が挙げられる。

【0014】あるいは、接着剤組成物はラジカル開始剤の代わりに光開始剤を含有することが可能であり、それにより、硬化工程はUV照射により開始することが可能である。光開始剤は、有機化合物（あらゆる充填剤を除き）に対して質量で0.1～10%、好ましくは1～5.0%の量で存在する。いくつかの場合において、光開始および熱開始の両方が望ましいことがあり得る。例えば、硬化工程はUV照射により出発することが可能であり、後の加工段階において、硬化は熱を加えることによってラジカル硬化を達成し完成することが可能である。

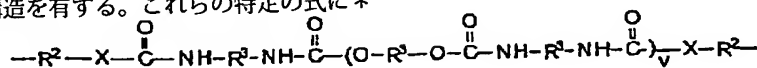
【0015】一般に、これらの組成物は80～200℃の温度範囲内で硬化し、硬化は1分～60分より少ない長さの時間内でもたらされる。理解されるように、それぞれの接着剤組成物に対する時間および温度の硬化プロフィールは変わり、異なる組成物を、特定の工業製造方法に適する硬化プロフィールを提供するために設計することが可能である。

【0016】接着剤に対する適する導電性充填剤は、銀、銅、金、パラジウム、白金である。ある環境において、アルミナ、シリカおよびテフロン（登録商標）などの非導電充填剤は、例えば、レオロジーを調整するために必要になり得る。

【0017】本明細書を通して用いられる記号C(O)はカルボニル基を指す。

【0018】マレイミド化合物

本発明の接着剤組成物において使用に適するマレイミド化合物は、式 $[M-X]_n-Q$ 、または式 $[M-Z]_n-K$ により表される構造を有する。これらの特定の式に*



式中、それぞれの R^2 は、独立に、1～18個の炭素原子を有するアルキル、アリールまたはアリールアルキル基であり、 R^3 はアリール置換基を含有することが可能である鎖中に100個以下の原子を有するアルキルまたはアルキルオキシ鎖であり、XはO、S、N、またはPであり、vは0～50であるか、またはQは、以下の構造を有するエステルであり、

【化10】

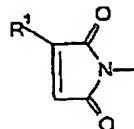
* 対して、小文字の「n」が整数1の時、化合物は単官能価化合物であり、小文字の「n」が整数2～6の時、化合物は多官能価化合物である。

【0019】

$[M-X]_n-Q$ 、または式 $[M-Z]_n-K$

式 $[M-X]_n-Q$ は以下の化合物を示し、そこで、Mは以下の構造を有するマレイミド部分であり、

【化7】



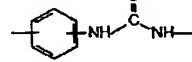
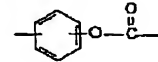
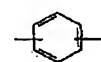
式中、 R^1 はHまたは $C_1 \sim C_5$ アルキルであり、それぞれのXは独立に構造(I)～(IV)を有する芳香族基から選択された芳香族基であり、

【化8】

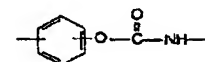
(I)

(II)

(III)

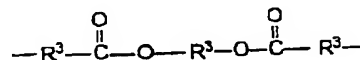


(IV)



Qは直鎖または分岐鎖のアルキル、アルキルオキシ、アルキレン、アルキレンオキシ、アリール、またはアリールオキシアルキルアミン、アルキルスルフィド、アルキレンアミン、アルキレンスルフィド、または鎖から垂れ下がっているか、または主鎖の中の部分としての飽和または不飽和の、環状またはヘテロ環状の置換基を含有することが可能であり、その中に存在する任意のヘテロ原子が直接Xに結合できるかまたはできないアリールスルフィド化学種であるか、またはQは以下の構造を有するウレタンであり、

【化9】



式中、 R^3 はアリール置換基を含有することが可能である鎖中に100個以下の原子を有するアルキルまたはアルキルオキシ鎖であるか、またはQは、構造： $-(CR^1_2)_n-[SiR^4-O]_r-SiR^4_2-(CR^1_2)_s-$ を有するシロキサンであって、式中、 R^1 置換基は各位置

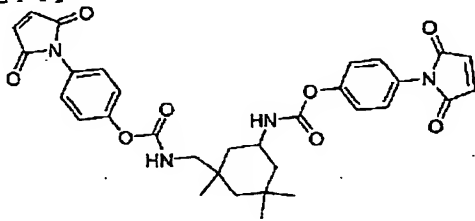
に対して独立にHまたは1～5炭素原子を有するアルキ

7

ル基であり、 R^1 置換基は各位置に対して独立にH、1～5炭素原子を有するアルキル基またはアリール基であり、eおよびgは独立に1～10であり、fは1～50であり、mは0または1であり、nは1～6である。

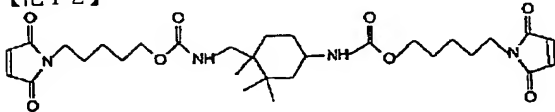
【0020】好ましい組成物は、以下の好ましい化合物におけるように、マレイミド官能基がウレタンまたはウレア結合を通して主鎖に連結される脂肪族ビスマレイミドである。

【化11】



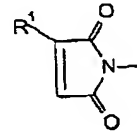
および

【化12】



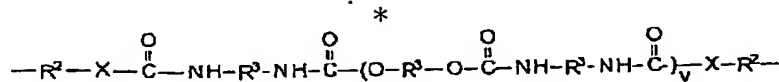
* 【0021】式【M-Z】。-Kは以下の化合物を示し、そこで、Mは以下の構造を有するマレイミド部分であり、

【化13】



10 式中、 R^1 はHまたは $C_1 \sim C_5$ アルキルであり、Zは直鎖または分岐鎖のアルキル、アルキルオキシ、アルキルアミン、アルキルスルフィド、アルキレン、アルキレンオキシ、アルキレンアミン、アルキレンスルフィド、アリール、アリールオキシ、または鎖から垂れ下がっているか、または主鎖の中の部分としての飽和または不飽和の、環状またはヘテロ環状の置換基を含有することが可能であり、その中の任意のヘテロ原子が直接Kに結合できるかまたはできないアリールスルフィド化学種であるか、またはZは以下の構造を有するウレタンであり、

20 【化14】



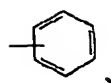
式中、それぞれの R^2 は、独立に、1～18個の炭素原子数を有するアルキル、アリールまたはアリールアルキル基であり、 R^3 はアリール置換基を含有することが可能である鎖中に100個以下の原子を有するアルキルまたはアルキルオキシ鎖であり、vは0～50であるか、またはZは、構造： $-(CR^1_2)_e-[SiR^1_2-O]_f-SiR^1_2-(CR^1_2)_g-$ を有するシロキサンであり、式中、 R^1 置換基は各位置に対して独立にHまたは1～5炭素原子を有するアルキル基であり、 R^1 置換基

は各位置に対して独立にH、1～5炭素原子を有するアルキル基またはアリール基であり、eおよびgは独立に1～10であり、fは1～50である。Kは以下の構造(VI)～(XIII) (芳香族基Kへの接続を表現するために1個のみの結合を示すことが可能であるが、これは、記載され、nにより定義されたように、あらゆる追加結合の数を表現すると見なされる)を有する芳香族基から選択される芳香族基である。

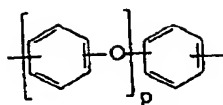
【化15】

(6)

(V)

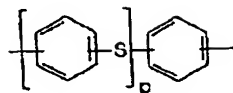


(VI)



式中pは1~100、

(VII)

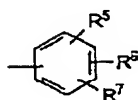


式中pは1~100、

(VIII)



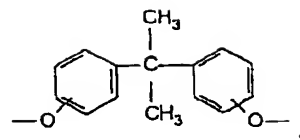
(IX)



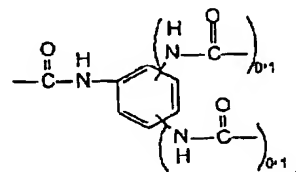
式中、 R^5 、 R^6 および R^7 は、直鎖または分岐鎖のアルキル、アルキルオキシ、アルキルアミン、アルキルスルフィド、アルキレン、アルキレンオキシ、アルキレンアミン、アルキレンスルフィド、アリール、アリールオキシ、または鎖から垂れ下がっているか、または主鎖の中の部分としての飽和または不飽和の、環状またはヘテロ環状の置換基を含有することが可能であり、その中の任意の存在ヘテロ原子が直接芳香族環に結合できるかまたはできないアリールスルフィド化学種であるか、または R^5 、 R^6 および R^7 は、構造： $-(CR^1)_2-$ 、 $-[SiR^1_2-O]_f-$ 、 $-SiR^1_2-(CH_3)_g-$ を有するシロキサンであり、式中、 R^1 置換基はHまたは1~5個の炭素原子を有するアルキル基であり、 R^2 置換基は各位置に対して独立に1~5個の炭素原子数を有するアルキル基またはアリール基であり、eは1~10であり、fは1~50であり、mは0または1であり、nは1~6である。

【化16】

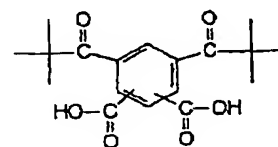
(X)



(XI)



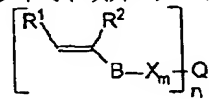
および(XII)



【0022】特に、手直し可能組成物に対する好ましいマレイミド化合物は、N-ブチルフェニルマレイミドおよびN-エチルフェニルマレイミドである。

50 【0023】ビニル化合物

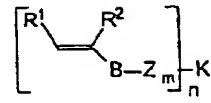
本発明の接着剤組成物において使用に適するビニル化合物（本明細書におけるマレイミド以外の）は、以下の構*



または

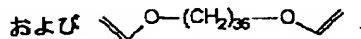
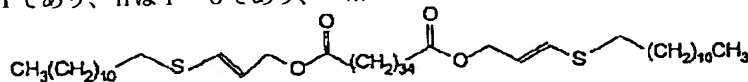
* 造を有する。

【化17】



【0024】これらの特定の構造に対して、小文字の「n」が整数1の時、化合物は単官能価化合物であり、小文字の「n」が整数2～6の時、化合物は多官能価化合物である。

【0025】これらの構造において、R¹およびR²はHまたは1～5個の炭素原子を有するアルキルであるか、または一緒になって、ビニル基を形成する炭素と共に5～9員環を形成する。BはC、S、N、O、C(O)、O-C(O)、C(O)-O、C(O)NH、またはC(O)N(R⁸)であり、式中、R⁸はC₁～C₅アルキルであり、mは0または1であり、nは1～6であり、※



【0028】他の組成物成分

接着剤が結合しようとする基板の性質に応じて、接着剤はカップリング剤を含有することも可能である。本明細書において用いられるカップリング剤は、マレイミドおよび他のビニル化合物との反応のための重合可能な官能基、および基板表面上に存在する金属水酸化物と縮合することが可能な官能基を含有する化学種である。こうしたカップリング剤、および特定の基板に対する組成物における使用のための好ましい量は、当該技術分野において知られている。適するカップリング剤は、シラン、珪酸エステル、アクリル酸金属塩またはメタクリル酸金属塩、チタン酸塩、およびキレート化配位子を含有する化合物、例えば、ホスフィン、メルカプタンおよびアセトアセテートである。カップリング剤は、存在する時には、一般にマレイミドおよび他の単官能価ビニル化合物の10質量%以下、好ましくは0.1～3.0質量%の量である。

【0029】さらに、接着剤組成物は、得られる硬化接着剤に対する付加的な可撓性および靱性を与える化合物を含有することが可能である。こうした化合物は、50℃以下のT_gを有する任意の熱硬化性または熱可塑性材料であり得て、一般に、化学結合についての自由回転、エーテル基の存在、および環構造の欠如を特徴とする高分子材料である。こうした適する変性剤には、ポリアクリル酸エステル、ポリ(ブタジエン)、ポリTHF（重合テトラヒドロフラン）、CTBN（カルボキシー末端ブタジエン-アクリロニトリル）ゴム、およびポリプロ

※ X、Q、ZおよびKは上述の通りである。

【0026】好ましくは、Bは、O、C(O)、C(O)-O、C(O)NH、またはC(O)N(R⁸)であり、さらに好ましくは、Bは、O、C(O)、O-C(O)、C(O)-OまたはC(O)N(R⁸)である。

【0027】接着剤としての使用に対する好ましいビニル化合物は、ビニルエーテルまたはアルケニルスルフィドである。適するビニル化合物の例は、以下である。

【化18】

ピレングリコールが挙げられる。強化化合物は、存在する時には、一般にマレイミドおよび他の単官能価ビニル化合物に対して約15質量%以下の量であることが可能である。

【0030】シロキサン部分がマレイミドまたはビニル化合物構造の一部分でない場合に、シロキサンはゴム状弾性を付与するためにパッケージ配合物に添加することが可能である。適するシロキサンは、ユナイテッドケミカルテクノロジー（United Chemical Technologies）および他から市販されているメタクリルオキシプロピル-末端ポリジメチルシロキサン、およびアミノプロピル-末端ポリジメチルシロキサンである。

【0031】接着促進剤などの他の添加剤も、当該技術分野において知られている型および量において、添加することが可能である。

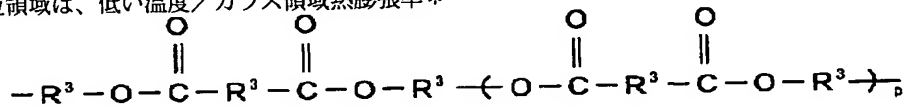
【0032】性能特性

これらの組成物は、ダイ接着剤に対する商業的に許容可能な範囲内で機能する。80×80ミル²（2032×2032μm²）シリコンダイ上の接着剤へのダイ剪断に対する商業的に許容できる値は、室温で1kg以上、240℃で0.5kg以上の範囲内であり、500×500ミル²（12700×12700μm²）ダイへの反りに対する値は、室温で70μm以下の範囲内にある。

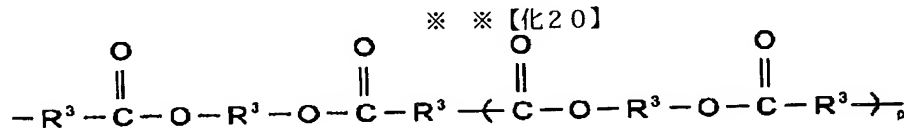
【0033】熱膨張率（CTE）は、与えられた材料に対する、温度の単位変化当たりの、寸法の変化である。異なる材料は、異なる膨張率を有する。一緒に結合され

た要素に対して、CTEが非常に異なる場合には、熱サイクルにより、結合要素が曲がったり、割れたり、または離層することを引き起こしうる。一般の半導体組立て品において、チップのCTEは2または3 ppm/℃の範囲内にあるが、有機の回路基板基質に対してCTEは30 ppm/℃より大きく、従って、接着剤のCTEは基質とダイの間が最善である。

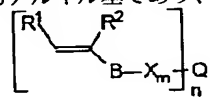
【0034】ポリマーが熱を受ける時、それは硬質のガラス状態から軟質ゴム状態の間の転位領域を通して移動する。この領域は、ガラス転位領域またはT_gとして知られる。ポリマーの膨張対温度のグラフをプロットすれば、ガラス転位領域は、低い温度/ガラス領域熱膨張率*



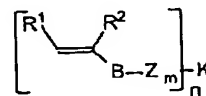
または



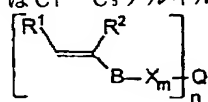
式中、pは1~100であり、各R³は独立に、アリール置換基、または構造、 $-(CR^1_2)_e-[SiR^4_2-O]_f-SiR^4_2-(CR^1_2)_g-$ を有するシロキサンを含有しうる鎖の中において100原子以下を有するアルキルまたはアルキルオキシ鎖であることが可能である。式中、R¹置換基は各位置に対して独立にHまたは1~5個の炭素原子数を有するアルキル基であり、R⁴置換



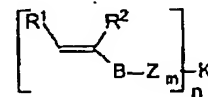
および



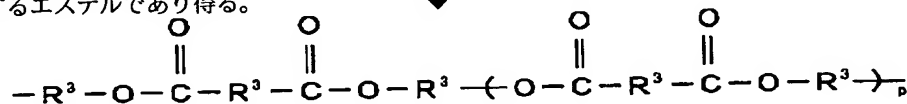
本明細書において述べたように、式中、BはC、S、N、O、C(O)、C(O)NH、またはC(O)N(R⁸)であり、式中、R⁸はC₁~C₅アルキルである。☆



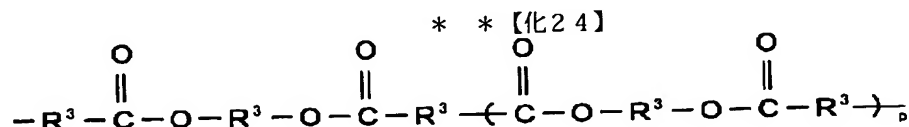
および



本明細書において述べたように、式中、QおよびZは以下の構造を有するエステルであり得る。40◆【化23】



または



* および高い温度/ゴム領域熱膨張率の間の交差域である。この領域より上では、膨張率は顕著に増大する。従って、ポリマーのガラス転位領域は適用中に経験する通常の操作温度よりも高く、また手直しが必要な場合は、ガラス転位領域はいかなる手直し温度よりも低いことが好ましい。

【0035】本発明の別の態様は、本明細書において述べたように式[M-X]_e-Qおよび[M-Z]_f-Kを有するマレイミドを含む。式中、QおよびZは以下の構造を有するエステルでありえる。

【化19】

※ ※ 【化20】

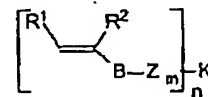
★基は各位置に対して独立に1~5個の炭素原子を有するアルキル基またはアリール基であり、eおよびgは独立に1~10であり、fは1~50である。

【0036】本発明の別の態様は、以下の構造を有するビニル化合物を含む。

【化21】

☆【0037】本発明の別の実施形態は、以下の構造を有するビニル化合物を含む。

【化22】



40◆【化23】

式中、 p は1～100であり、各 R^3 は独立に、アリール置換基、または構造、 $-(CR^1_2)_e-[SiR^4_2-O]_f-SiR^4_2-(CR^1_2)_g-$ を有するシロキサンを含有し得る鎖の中に100原子以下を有するアルキルまたはアルキルオキシ鎖であることが可能である。式中、 R^1 置換基は各位置に対して独立にHまたは1～5個の炭素原子を有するアルキル基であり、 R^4 置換基は各位置に対して独立に1～5個の炭素原子を有するアルキル基またはアリール基であり、 e および g は独立に1～10であり、 f は1～50である。

【0038】本発明の別の態様は、本明細書において述べたように、アニオンまたはカチオン硬化開始剤を含有*

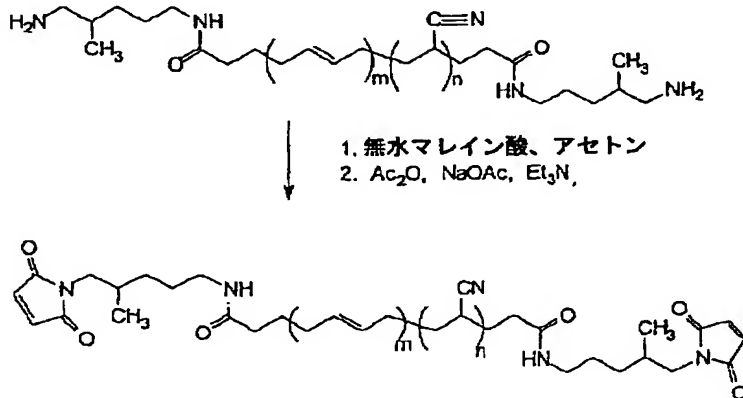
* する硬化性接着剤組成物を含む。こうした開始剤の型および有効量は当該技術分野において周知である。

【0039】例

種々のマレイミドおよびビニル化合物を製造し、接着剤組成物に配合した。組成物を未硬化組成物に対する粘度およびチキソトロピー指数、および硬化プロファイル、ガラス転位温度、熱膨張率、熱機械分析、およびいくつかの場合において硬化組成物に対する手直し性に対して調査を行った。

10 【0040】例1. プタジエン-アクリロニトリルビスマレイミドの製造

【化25】



【0041】アミノ-末端プタジエン-アクリロニトリル (BFグッドリッチ (Goodrich) からHycar resin 1300 X42ATBNとして市販されており、その構造式において表される m および n は数平均分子量3600を提供するための整数である)

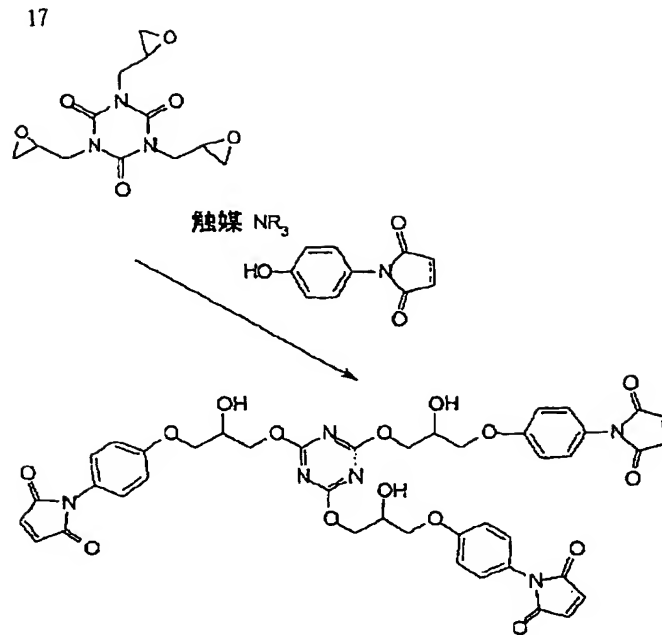
(アミン当量 $AEW=450$ gに基づき、 450 g、 500 mmol)を、添加ファンネル、機械攪拌機、内部温度プローブおよび窒素入口/出口を備えた3L四つ口フラスコの中の $CHCl_3$ (1000 mL)中に溶解した。攪拌した溶液を窒素下に置き、氷浴上で冷却した。添加ファンネルに $CHCl_3$ (50 mL)中の無水マレイン酸 (98.1 g、 1 mol)を充填し、この溶液を、内部反応温度を $10^\circ C$ 未満に維持しながら、30分にわたり反応物に添加した。この混合物を氷の上で30分にわたり攪拌し、その後、放置し室温まで暖め、さらに4

時間にわたり攪拌した。得られたスラリーに、無水酢酸 (Ac_2O) (653.4 g、 6 mol)、トリエチルアミン (Et_3N) (64.8 g、 0.64 mol)および酢酸ナトリウム ($NaOAc$) (62.3 g、 0.76 mol)を添加した。反応物を熱して、5時間にわたり穏かな還流を行い、放置して室温まで冷却し、続いて H_2O (1 L)、飽和 $NaHCO_3$ (1 L)および H_2O (2×1 L)により抽出した。溶媒を真空中で (in vacuo) 除去して、マレイミド末端プタジエンアクリロニトリルを生成した。

【0042】例2

トリス (エポキシプロピル) イソシアヌレートエステルから誘導されたトリス (マレイミド) の製造

【化26】



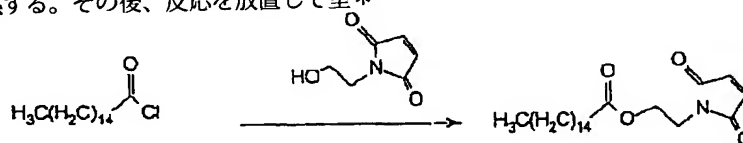
【0043】トリス(エポキシプロピル)イソシアヌル酸エステル(99.0g、0.33モル)を、機械攪拌機、内部温度プローブおよび窒素入口/出口を備えた2L三つ口フラスコの中のTHF(500mL)中に溶解する。この溶液に、ヒドロキシフェニルマレイミド(189.2g、1モル)およびベンジルジメチルアミン(1.4g、0.05質量%)を添加する。溶液を7時間にわたり80℃に熱する。その後、反応を放置して室*

20* 温まで冷却し、濾過し、濾過物を5% HCl (500mL) および蒸留 H_2O (1L) で洗浄する。得られた固形物、トリアジントリス(マレイミド)を室温で真空乾燥する。

【0044】例3

パルミチン酸マレイミドエチルの製造

【化27】

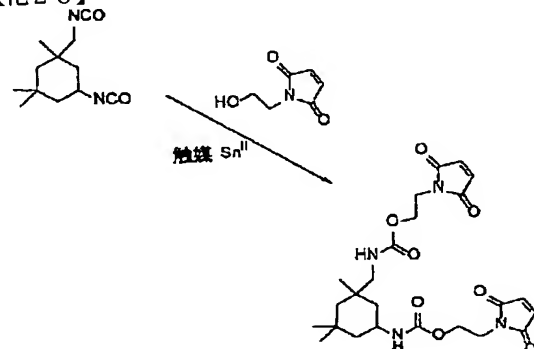


【0045】パルミトイルクロリド(274.9g、1モル)を、機械攪拌機、内部温度プローブ、添加ファンネルおよび窒素入口/出口を備えた2L三つ口フラスコの中の Et_2O (500mL)中に溶解する。蒸留 H_2O (500mL)中の NaHCO_3 (84.0g、1モル)を強く攪拌しながら添加し、溶液を窒素下で氷浴の上で冷却する。添加ファンネルに Et_2O (100mL)中のヒドロキシエチルマレイミド(141g、1モル)を充填し、この溶液を、添加の間内部温度を10℃未満に維持しながら、30分間にわたり反応物に添加する。反応物を氷の上でさらに30分間にわたり攪拌し、その後、放置して室温まで暖め、4時間にわたり攪拌する。反応物を分液ロートに移し、分離有機層を蒸留 H_2O (500mL)、5% HCl (500mL)および蒸留 H_2O (2×500mL)で洗浄する。有機物を分離し、無水 MgSO_4 上で乾燥し、濾過し、溶媒を真空中で除去して脂肪酸マレイミドを生成する。

【0046】例4

5-イソシアナト-1- (イソシアナトメチル) -1, 3, 3-トリメチルシクロヘキサンから誘導されたビスマレイミドの製造

【化28】



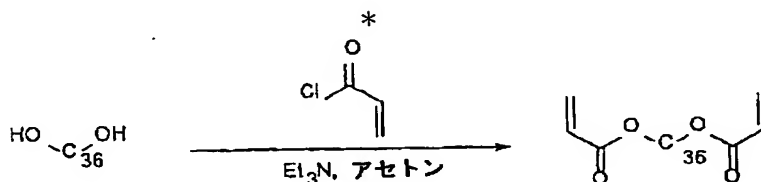
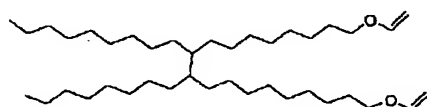
【0047】5-イソシアナト-1- (イソシアナトメチル) -1, 3, 3-トリメチルシクロヘキサン(111.15g、0.5モル)を、機械攪拌機、添加ファン

ネルおよび窒素入口／出口を備えた1L三つ口フラスコの中のTHF(500mL)中において溶媒和にする。反応物を窒素下に置き、ジブチル錫ジラウレート(触媒Sn^{II}) (6.31g、10mmol) およびヒドロキシエチルマレイミド(141g、1mol)を攪拌しながら添加し、得られた混合物を4時間にわたり70℃で熱する。添加ファンネルにTHF(100mL)に溶解したヒドロキシエチルマレイミド(141g、1mol)を充填する。この溶液を、30分にわたりイソシアネート溶液に添加する。得られた混合物をさらに4時間にわたり70℃で熱する。反応物を放置して室温まで冷却し、溶媒を真空中で除去する。残留油をCH₂Cl₂(1L)中に溶解し、10% HCl_{aq}(1L) および蒸留H₂O(2×1L)で洗浄する。分離された有機物を、MgSO₄上で乾燥し、濾過し、溶媒を真空中で除去してマレイミドを生成する。

【0048】例5

プリボル(Pripol)2033から誘導されたダイマージビニルエーテルの製造

【化29】



【0051】ダイマージオール(Unichemaからプリボル2033として市販されている、284.4g、500mmol)を、窒素下での機械攪拌機、添加ファンネルおよび内部温度プローブを備えた1L三つ口フラスコの中のドライアセトン(500mL)中に溶解する。トリエチルアミン(101.2g、1mol)をこの溶液に添加し、溶液を氷浴の上で4℃に冷却する。ドライアセトン(100mL)中に溶媒和したアクリロイルクロリド(90.5g、1mol)を添加ファンネル中に充填し、内部温度を10℃未満に維持しながら攪拌された反応溶液に60分間にわたり添加する。この溶液を氷上でさらに2時間にわたり攪拌し、その後、放置して室温まで暖め、4時間にわたり攪拌する。大部分の溶媒を、回転式蒸発器を介して除去し、残留物をCH₂Cl₂(1L)中において溶媒和にする。この溶液を5% HCl_{aq}(800mL) およびH₂O(2×800mL)で洗浄する。分離された有機物を無水MgSO₄上で乾燥し、濾過し、溶媒を真空中で除去してジアクリル酸エス

* 「ダイマージビニルエーテル」(および環状異性体)

【0049】ビス(1,10-フェナントロリン)Pd(OAc)₂(0.21g、0.54mmol)を、窒素下での機械攪拌機を備えた2L三つ口フラスコの中のブチルビニルエーテル(8.18g、81.7mmol)、ヘプタン(100mL)および「ダイマージオール」(Unichemaからプリボル2033として市販されている、15.4g、27.2mmol)の混合物中に溶解した。この溶液を熱して6時間にわたり軽い還流を行った。溶液を放置して室温まで冷却し、次いで活性炭(20g)上に注ぎ、1時間にわたり攪拌した。得られたスラリーを濾過し、過剰のブチルビニルエーテルおよびヘプタンを真空中で除去してジビニルエーテルを黄色の油として生成した。生成物は許容可能な¹H NMR、FT-IRおよび¹³C NMRスペクトル特性を示した。典型的な粘度-100cPs。

【0050】例6

ダイマージオール(プリボル2033)から誘導されたダイマージアクリル酸エステルの製造

20 【化30】

テルを油として生成する。

【0052】例7

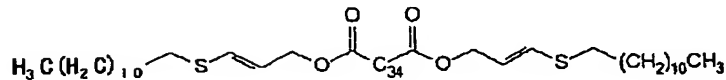
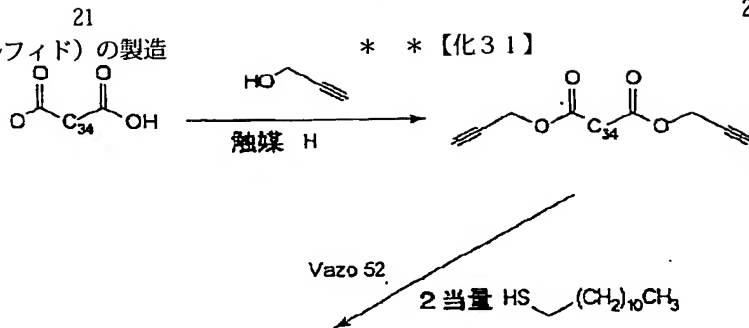
N-エチルフェニルマレイミドの製造

4-エチルアニリン(12.12g)を50mLの無水エチルエーテル中に溶解し、氷浴の中で冷却した無水エチルエーテル100mL中の無水マレイン酸9.81gの攪拌溶液にゆっくりと添加した。添加完了後、反応混合物を30分にわたり攪拌した。薄い黄色の結晶を濾過し、乾燥した。無水酢酸(200mL)を、マレイミン(maleamic)酸および20gの酢酸ナトリウムを溶解するために用いた。反応混合物をオイルバスの中において160℃で熱した。3時間の還流後、溶液を室温に冷却し、氷水の中の1Lビーカー中に入れ、1時間にわたり強く攪拌した。生成物を吸引濾過し、ヘキサン中で再結晶化させた。集められた結晶材料を真空オープン中において50℃で一晩乾燥した。FTIRおよびNMR分析はエチルマレイミドの特性を示した。

【0053】例8

(12)

ビス(アルケニルスルフィド)の製造



【0054】ダイマー酸(Unichemaから商標エムボル(Empol) 1024で市販されている)(574.6g、1モル)およびプロパルギルアルコール(112.1g、2モル)を、機械攪拌およびデーンスターク(Dean-Stark)蒸留装置を備えた3L三つ口フラスコの中のトルエン(1L)において溶媒和させる。濃縮 H_2SO_4 (6mL)を添加し、36mLの水が共沸蒸留されるまで6時間にわたり溶液を還流する。溶液を放置して室温まで冷却し、 H_2O (2×1L)で洗浄し、無水 MgSO_4 上で乾燥し、溶媒を真空中で除去してプロパルギルエステル中間体を油として生成させる。

【0055】このエステル中間体(650.7g、1モル)を、窒素下での還流凝縮器、機械攪拌機および内部温度プローブを備えた1L三つ口フラスコの中のTHF(200mL)において溶媒和させる。ラウリルメル

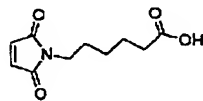
カプタン(404.8g、2モル)および2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルペンタンニトリル)(デュボンから商標バゾ(Vazo) 52で市販されている)(11g)を添加し、得られた混合物をオイルバス上で攪拌しながら7時間にわたり70℃に熱する。反応物を放置して室温に冷却し、溶媒を真空中で除去してアルケニルスルフィドを油として生成させる。

【0056】例A

6-マレイミドカプロン酸の製造

6-マレイミドカプロン酸

【化 3 2】



【0057】酸官能価マレイミド、6-マレイミドカプロン酸を既知の方法論を用いて合成した。¹アミノカプロン酸(100g、7.6×10⁻¹モル)を、機械攪拌、内部温度プローブおよび添加ファンネルを備えた500mL四つ口フラスコの中の氷酢酸(50mL)中に

溶解した。添加ファンネルに、アセトニトリル(75mL)中に溶解した無水マレイン酸(74.8g、7.6×10⁻¹モル)溶液を充填した。この溶液を、アミノカプロン酸に、内部反応温度を35℃未満に維持しながら、室温で1時間にわたり滴加した。添加を完了した後、反応物を3時間にわたり攪拌した。反応スラリーを濾過し、分離濾過液を真空オープン(P-25T)中において一晩にわたり70℃で乾燥して、くすんだ白色固形物(95%)166gを生成した。生成アミノ酸は文献データと一致するFT-IRおよび¹H NMRスペクトル特性を示した。

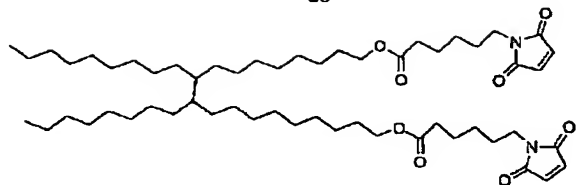
【0058】上述のアミン酸(amic acid)(166g、7.2×10⁻¹モル)を、窒素下での機械攪拌およびデーンスターク(Dean-Stark)トラップを備えた1L三つ口フラスコの中のトルエン(200mL)、ベンゼン(200mL)およびトリエチルアミン(211mL、1.51モル)の溶液中において溶媒和させる。この溶液を熱して、4時間にわたり還流し、生成した水をデーンスタークトラップ中に集めた。蒸留水(400mL)を反応フラスコに添加して、反応の間に一塊の溶液から多量に分離された生成物のトリエチルアンモニウム塩を溶解した。この水性層を分離し、50% HCl でpH-1に酸性化し、酢酸エチル(600mL)により抽出した。この有機層を蒸留水(400mL)で洗浄した。分離有機層を MgSO_4 上で乾燥し、続いて真空中において溶媒を除去して、くすんだ白色固形物(76.2g、50%)を生成した。生成6-マレイミドカプロン酸はFT-IRおよび¹H NMRにより、スペクトルグラフ的に文献材料と一致した。

【0059】例B

「ダイマージエステルビスマレイミド」の製造

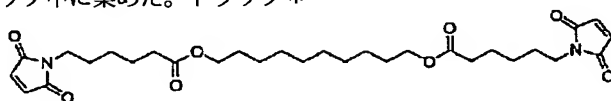
【化 3 3】

23



「ダイマージエステルビスマレイミド」(および環状異性体)

【0060】プリポリ(Pr i p o l) 2033(「ダイマージオール」Uniqema、92.4g、 1.69×10^{-1} モル)、6-マレイミドカプロン酸(75.0g、 3.55×10^{-1} モル)および H_2SO_4 (0.50mL、約 8.5×10^{-3} モル)を、窒素下での機械攪拌、デーン-スターク(Dean-Stark)トラップおよび内部温度プローブを備えた1L四つ口フラスコの中のトルエン(300mL)中でスラリーとした。反応物を加熱して2時間にわたり軽く還流し、生成した水をデーン-スタークトラップ中に集めた。トラップ*



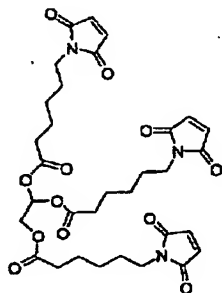
「デカンジオールジエステルビスマレイミド」

【0062】例Bにおいて述べた一般的な手順を、プリポリ2033に代えてデカンジオール(29.5g、 1.69×10^{-1} モル)を用いて適用した。この方法は固形の適度に溶解可能なビスマレイミド(54.9g、58%)を生成した。生成物は満足なFT-IRおよび 1H NMRデータを示した。

【0063】例D

「グリセロールトリエステルトリス(マレイミド)」の製造

【化35】



【0064】例Bにおいて概説したプロトコルを、プリポリ2033に代えてグリセロール(10.4g、 1.13×10^{-1} モル)を用いて活用した。生成物は許容可能なFT-IRおよび 1H NMRデータを示す粘性液体であった。

【0065】例E

「IPDIのビス(m-ニトロベンジルカルバメート)」の製造

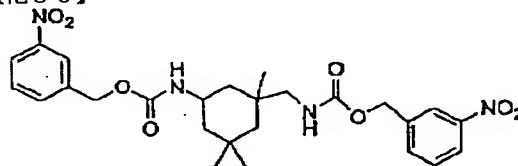
24

*から排水し、約50mLのトルエン溶媒を反応物から蒸留分離して極微量の水分を除去しエステル化平衡を完遂させた。反応物を放置して室温まで冷却し、追加のトルエン(100mL)を添加し(実験室規模では、この時点でトルエンの代わりにジエチルエーテルを添加することが好ましい)、溶液を飽和 $NaHCO_3$ aq. (300mL)および蒸留水(300mL)で洗浄した。有機層を分離し、無水 $MgSO_4$ 上で乾燥し、溶媒を真空中で除去するとオレンジ色の油(107.2g、68%)を生成した。シリカまたはアルミナの短い栓を通して樹脂のトルエン溶液を溶出することにより、材料を、さらに精製することが可能である。この液体ビスマレイミド樹脂は許容可能なFT-IR、 1H NMRおよび ^{13}C NMRデータを示した。典型的 η 約2500cPs。

【0061】例C

「デカンジオールジエステルビスマレイミド」の製造【化34】

【化36】



30 「IPDIのビス(m-ニトロベンジルカルバメート)」

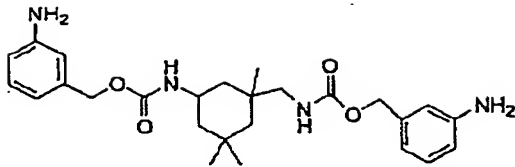
【0066】イソホロンジイソシアネート(「IPDI」、100.0g、 4.5×10^{-1} モル)、m-ニトロベンジルアルコール(137.8g、 9.0×10^{-1} モル)およびジブチル錫ジラウレート(2.8g、 4.5×10^{-3} モル)を、窒素下での機械攪拌機、還流凝縮器および内部温度プローブを備えた2L三つ口フラスコの中のドライトルエン(1500mL)中において溶媒和させた。得られた溶液を4時間にわたり90℃に加熱した。試料の固形物部分のIRにおいて、イソシアネート帯はなにも観察されなかった。溶液を放置して室温に冷却し、蒸留 H_2O (100mL)で洗浄した。有機層を分離し、溶媒を真空中で除去して、許容可能なFT-IRおよび 1H NMR特性を示す黄色の液体を生成した。

40

【0067】例F

「IPDIのビス(m-アミノベンジルカルバメート)」の製造

【化37】



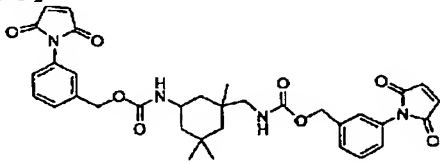
「IPDIのビス(m-アミノベンジルカルバメート)」

【0068】例Eからのジニトロ化合物(8.28g、 1.57×10^{-2} モル)を、窒素下での磁気攪拌を備えた500mL三つ口丸底フラスコの中のエタノール(100mL)中に溶解した。シクロヘキセン(28.6mL、 2.82×10^{-1} モル)を、次いで5%Pd/C(4.14g)を添加した。得られたスラリーを6.5時間にわたり軽く還流した。この溶液の濾過分取標本のFT-IRにおいて、 1529 cm^{-1} および 1352 cm^{-1} でのニトロ延伸帯は何も示されなかった。全部の溶液を放置して室温に冷却し、濾過した。溶媒を真空中で除去して、許容可能なFT-IRおよび¹HNMRスペクトル特性を示す黄色の半固体(6.6g、90%)を生成した。

【0069】例G

「IPDIのビス(m-マレイミドベンジルカルバメート)」の製造

【化38】



「DDI1410のビス(m-ニトロベンジルカルバメート)(および環状異性体)」

【0073】DDI1410(Henkel、「ダイマージソシアネート」、13.96%NCOに基づく99.77g、 1.65×10^{-1} モル)、m-ニトロベンジルアルコール(50.8g、 3.32×10^{-1} モル)およびジブチル錫ジラウレート(0.5mL、 8.3×10^{-4} モル)を、窒素下での機械攪拌機、還流凝縮器および内部温度プローブを備えた1L四つ口フラスコの中のトルエン(150mL)中において溶媒和させた。反応物を2.5時間にわたり85℃に熱した。反応物の分

*「IPDIのビス(m-マレイミドベンジルカルバメート)」

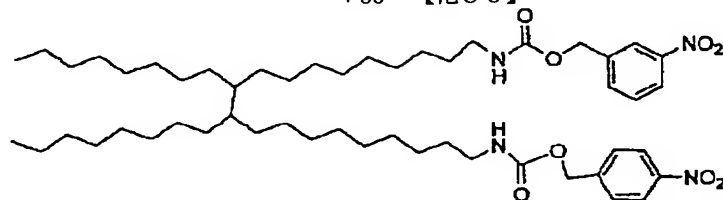
【0070】例Fからのジアミン(6.6g、 1.41×10^{-2} モル)を、窒素下での磁気攪拌機および添加ファンネルを備える250mL四つ口フラスコの中のアセトン(60mL)中において溶媒和させ、4℃に冷却した。アセトン(20mL)中に溶解した無水マレイン酸(2.76g、 2.82×10^{-2} モル)を、30分間にわたり添加した。得られた溶液を4℃で1時間にわたり攪拌し、その後、放置して室温に暖め、一晩攪拌した。FT-IR分析において、約 1810 cm^{-1} での無水物の延伸帯がないことにより判断されるように、無水マレイン酸はなにも残っていないことが示された。

【0071】上述のアミン酸(amic acid)溶液に、無水酢酸(8.5mL、 9.0×10^{-2} モル)、トリエチルアミン(1.26mL、 9.0×10^{-3} モル)および酢酸ナトリウム(0.88g、 1.1×10^{-2} モル)を添加した。得られた溶液を、窒素下で4時間にわたり軽く還流した。反応物を放置して室温に冷却し、大部分の溶媒を真空中で除去した。得られた粘性液体を塩化メチレン(200mL)中において再度溶媒和させ、蒸留水(3×200mL)で抽出した。その後、有機物を無水MgSO₄上で乾燥し、濾過し、溶媒を真空中で除去して薄い茶色の固形物(6.75g、76%)を生成した。この材料は許容可能なFT-IRおよび¹HNMRスペクトル特性を示した。

【0072】例H

「DDI1410のビス(m-ニトロベンジルカルバメート)」の製造

*30 【化39】

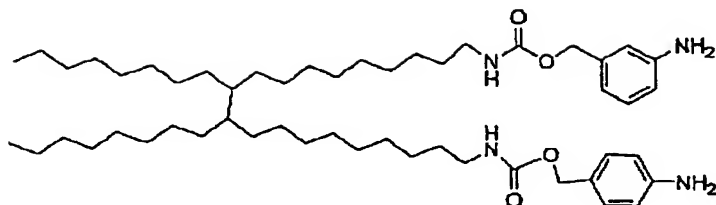


取標本のFT-IR分析において、 2272 cm^{-1} での吸収帯がないことにより判断されるように、イソシアネート官能基の完全な消費が示された。溶媒を真空中で反応物から除去して、室温になると固化する黄色の油(152.4g、102%(微量トルエン))を生成した。この固形物は満足なFT-IRおよび¹HNMRスペクトル特性を示した。

【0074】例I

「DDI1410のビス(m-アミノベンジルカルバメート)」の製造

【化40】



「DDI1410のビス（ α -アミノベンジルカルバメート）」（および環状異性体）

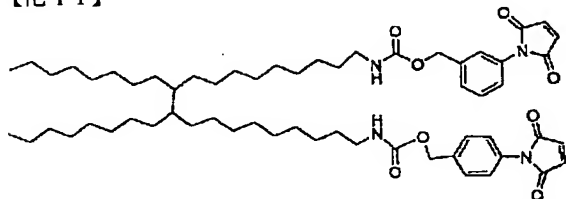
【0075】例Hからのジアミン生成物（39.6 g、 4.32×10^{-2} モル）および塩化第一錫二水和物（97.55 g、 4.32×10^{-1} モル）を、窒素下での機械攪拌機および還流凝縮器を備えた1 L三口フラスコの中の酢酸エチル（300 mL）中においてスラリー化した。反応物を熱して軽く還流し、3時間にわたり強く攪拌した。溶液を放置して室温に冷却し、飽和重碳酸ナトリウム溶液によりpH 7~8にした。混合物を、25ミクロン濾過器を通して押し出して、生成した混合物は

20 疊った水性層と適度に透明な有機層に分かれた。水性層を分離し、酢酸エチル（100 mL）で洗浄した。有機層を一緒にして、蒸留水（300 mL）で洗浄し、無水MgSO₄上で乾燥した。スラリーを濾過し、溶媒を真空中で濾液から除去して、黄色の粘性固形物（33.8 g、92%）を生成した。

【0076】例J

「DDI1410のビス（ α -マレイミドベンジルカルバメート）」の製造

【化41】



「DDI1410のビス（ α -マレイミドベンジルカルバメート）」（および環状異性体）

【0077】無水マレイン酸（15.4 g、 1.57×10^{-2} モル）を、窒素下での機械攪拌機、内部温度プローブおよび添加ファンネルを備えた2 L四つ口フラスコの中のアセトン（300 mL）中に溶解した。この溶液を氷浴の上で約4℃に冷却した。アセトン（70 mL）中の例Iにおいて製造されたジアミンの溶液（63.4 g、 7.48×10^{-2} モル）を添加ファンネルに充填し、内部温度を10℃未満に維持しながら30分間にわたり無水マレイン酸溶液に添加した。得られた溶液を1時間にわたり攪拌し、続いて放置して室温に暖め、2時間にわたり攪拌した。

【0078】このアミン酸溶液に、無水酢酸（24.7 mL、 2.62×10^{-1} モル）、トリエチルアミン

（6.25 mL、 4.48×10^{-2} モル）および酢酸マンガン四水和物（0.37 g、 1.50×10^{-3} モル）を添加した。この溶液を加熱して6.5時間にわたり軽い還流を行い、その後、放置して室温に冷却した。大部分の溶媒を真空中で除去し、得られた暗色の液体をジエチルエーテル（500 mL）中に溶解した。この溶液を蒸留H₂O（500 mL）で洗浄した。その後、分離有機層を飽和NaHCO₃ aq.（500 mL）および再度蒸留H₂O（500 mL）で洗浄した。有機物を分離し、無水MgSO₄上で乾燥し、真空中で溶媒を除去して、粘性オレンジ色の油を生成した。この材料は、予期されたビスマレイミド生成物に合致するFT-IR、¹H NMRおよび¹³C NMRスペクトル特性を示した。

【0079】例AA

低応力ダイ接着剤配合物および種々のリードフレーム上のダイ剪断強度

粘度9011 cPs（5 rpm、円錐および平板）およびチキソトロピー指数5.36を有する銀充填ダイ接着剤配合物を、機械的混合機を用いて室温で以下を混ぜ合わせて作成した。

例Bの液体ビスマレイミド： 2.644 g
例5のダイマージビニルエーテル： 2.644 g
Ricon 131MA20（Ricon Resins, Inc.）：0.661 g
Silquest A-174（Witco Corp.）：0.040 g
USP-90MD（Witco Corp.）：0.099

XD0026（NSCC trade secret）：0.119

SF-96 銀フレーク： 23.794

【0080】得られたペーストを以下に詳述するように種々の金属リードフレーム上に分配し、120×120ミルのシリコンダイを接着剤ピーズ上に置いて約1ミルの接着剤層を生成した。試料を200℃で60秒間「スナップ硬化」し、室温および240℃でのダイ剪断強度を測定した。その後、これらの試料を、48時間にわたり高温、高湿度（85℃／相対湿度85%）に曝した。その後、再度ダイ剪断強度を室温および240℃で測定した。結果を表1に示す。

【表1】

表1. マレイミド/ビニルエーテルダイ接着剤のダイ剪断強度(DSS)

	湿気暴露なし		湿気暴露後 (48時間/8℃/相対湿度85%)	
硬化プロフィール	60秒/200℃		60秒/200℃	
試験 温度	25℃	240℃	25℃	240℃
銅リードフレーム DSS (kg)	4.88+/- 0.25	1.46+/- 0.35	6.54+/-0.82	1.84+/-0.76
銀-銅リードフレーム DSS (kg)	5.29+/- 0.34	2.17+/- 0.43	9.50+/-1.88	1.55+/-0.72
パラジウム-銅 DSS (kg)	5.52+/- 0.39	1.99+/- 0.44	11.9+/-1.3	3.53+/-0.66

85℃/相対湿度85%での飽和後のこれら装置の典型的水分吸収量は
0.18質量%であった。硬化の間の質量損失は0.16+/-0.05
質量%であった。

【0081】例BB

マレイミド/ビニルエーテルダイ接着剤のHAST試験
例AAと同様に、120×120ミルダイを、例AAに
示された接着剤組成物を用いて種々の組成物のリードフ
レームに結合した。その後、結合したダイを、「スナッ
プ硬化」(60秒/200℃)および「迅速オープン硬
化」条件(15分/175℃)を用いて硬化した。得ら*

*れた硬化装置を、シミュレートされたHAST試験条件
(130℃、相対湿度85%)に130時間にわたり曝
した。表2に見られるように、装置は、室温および高温
の両方におけるダイ剪断強度(DSS)として測定した
時、良好な接着性を示した。

【表2】

表2. シミュレートされたHAST試験後のダイ剪断強度

硬化プロフィール	60秒/200℃		15分/175℃	
試験 温度	25℃	240℃	25℃	240℃
銅リードフレーム DSS (kg)	15.3+/-1.8	1.12+/-0.35	17.2+/-0.8	1.25+/-0.39
銀-銅リードフレーム DSS (kg)	16.3+/-1.9	2.81+/-0.55	14.8+/-1.8	2.6+/-1.6
パラジウム-銅 DSS (kg)	15.7+/-1.7	3.04+/-0.46	14.4+/-0.7	2.96+/-0.90

【0082】例CC マレイミド/ビニルエーテルダイ
接着剤により結合された大きなダイのそり
例AAにおいて述べたダイ接着組成物を、500×50
0ミルダイをパラジウム-銅リードフレームに結合する
ために用いた。組み立てた試験片を「スナップ硬化」

し、数点の温度および時間においてダイのそりを測定し
た。代表的な結果を表3に示す。この接着剤により示さ
れる性能は、「低応力」材料とみなされる。

【表3】

31
表3. 500×500ミルダイ上のマレイミド/ビニルエーテルダイ

接着剤のそり

熱履歴	1分/200℃	+1分/240℃	+4時間/175℃
そり(μm)	10.4+/-1.3	11.9+/-1.4	14.1+/-1.6

【0083】例DD マレイミド/ビニルエーテルダイ
接着剤の熱分析

例AAの組成物を用いて、引抜き棒の使用により約2

5.4 μm (約1ミル) のフィルムを作成した。フィル 10 【表4】

ムを熱い平板上で「スナップ」硬化(60秒、200 *

表4. マレイミド/ビニルエーテルダイ接着膜の熱分析

硬化プロフィール	60秒/200℃	4時間/175℃
T _g (°C)	-1	35
-65℃での弾性率(E') KPa (psi)	2,904,700 (421,300)	3,539,700 (513,390)
100℃での弾性率(E') KPa (psi)	40,431 (5,884)	165,330 (23,980)

材料はT_g未満で低応力接着剤の代表的な弾性率を示した。T_gを越える温度での材料の弾性率は、典型的なワイヤボンディング条件に故障なしで耐えるために十分である。

32
*℃)、またはオープン硬化(4時間/175℃)し、動的機械分析(DMA)により特性分析を行った。結果を表4にまとめた。

【表4】

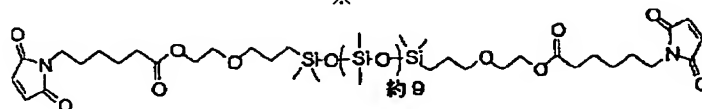
ムを熱い平板上で「スナップ」硬化(60秒、200 *

表4. マレイミド/ビニルエーテルダイ接着膜の熱分析

※【0084】例EE

シロキサンのマレイミドの製造

【化42】



【0085】カルビノール-末端シロキサン(DMS-C15, Gelest Inc.; 27.26g、27.2mmol)およびN,N-ジメチルアミノピリジン(DMAP; 0.07g、0.55mmol)を、窒素下での機械攪拌、添加ファンネルおよび内部温度プローブを備えた500mL四つ口フラスコの中のCH₂Cl₂(200mL)中において溶媒和させた。この溶液を氷浴の上で約5℃に冷却した。CH₂Cl₂(50mL)中のジシクロヘキシルカルボジイミド(DCC; 14.06g、68.1mmol)溶液を、添加ファンネルに充填した。このDCC溶液を、内部温度を10℃未満に維持しながら、45分間にわたりシロキサン/DMAP溶液に添加した。この溶液を2時間にわたり氷浴上で攪拌し、この時点での溶液標本のFT-IR分析はエステル(1740cm⁻¹)および残留DCC(2120cm⁻¹)の存在を示した。溶液を放置して室温に暖め、さらに3時間にわたり攪拌した。FT-IR分析はまだDCCの存在を示した。酢酸(20mL)を反応物に添加し、溶液をさらに1時間にわたり攪拌し、その時点で、FT-IR分析は残留DCCの存在を全く示さなかった。溶液を濾過して沈殿ジシクロヘキシルウレア(DCU)を除去し、溶媒を真空中で濾液から除去した。残留油をヘプタン(200mL)中において再度溶媒和し、1週間にわたり約5℃に冷却した。得られた溶液を沈殿赤色固形物から濾過し、軽い茶色の溶液を生成した。この溶液を室温で1時間にわたりシリカゲル(10g)によりスラリー化し、濾過し、溶媒を真空中で除去して、許容可能な¹H NMR、²⁹Si NMRおよびFT-IRスペクトル特性を示す軽い茶色の溶液を生成した。

40

フロントページの続き

F ターム(参考) 4J027 AF01 BA17 CB04 CB10 CC02
CC03 CD09
4J040 EH021 EK031 FA062 FA072
GA07 GA08 GA14 GA17 GA20
GA22 GA24 HA066 HA136
HA306 KA11 KA13 LA06
LA08 NA20 PA30 PA32
4J100 AE70Q AM54P AM55P AM59P
AP02Q BA02P BA15P BA15Q
BA81P

【外国語明細書】

1. Title of Invention

**DIE ATTACH ADHESIVES
FOR USE IN MICROELECTRONIC DEVICES**

~~This application is a continuation-in-part of application serial number
-09/336,245, filed 18 June 1999-~~

2. Detailed Description of the Invention

[Technical Field of the Invention]

~~FIELD OF THE INVENTION~~

This invention relates to compositions that are suitable for use as
adhesives in microelectronic devices or semiconductor packages.

[Prior Art and Problems to be Solved by the Invention]

~~BACKGROUND OF THE INVENTION~~

Adhesive compositions, particularly conductive adhesives, are used
for a variety of purposes in the fabrication and assembly of semiconductor
packages and microelectronic devices. The more prominent uses are the
bonding of integrated circuit chips to lead frames or other substrates, and the
bonding of circuit packages or assemblies to printed wire boards.

The requirements for conductive adhesives in electronic packaging
are that they have good mechanical strength, curing properties that do not
affect the component or the carrier, and thixotropic properties compatible with
existing application equipment currently used in the industry.

Another important aspect of an adhesive bonding or interconnection
technology is the ability to rework the bond. For single chip packaging
involving high volume commodity products, a failed chip can be discarded
without significant loss. However, it becomes expensive to discard multi-chip

packages with only one failed chip; consequently, the ability to rework the failed chip would be a manufacturing advantage. Today, one of the primary thrusts within the semiconductor industry is to develop adhesives that will meet all the requirements for adhesive strength and flexibility, but that will also be reworkable, that is, will be capable of being removed without destroying the substrate.

[Means for Solving the problems]

~~SUMMARY OF THE INVENTION~~

This invention is an adhesive composition for use in electronic devices that comprises one or more mono- or polyfunctional maleimide compounds, or one or more mono- or polyfunctional vinyl compounds other than maleimide compounds, or a combination of maleimide and vinyl compounds, a curing initiator, and optionally, one or more fillers. The composition can be designed to be reworkable.

In another embodiment, this invention is the cured adhesive that results from the just described curable adhesive composition.

In another embodiment, this invention is a microelectronic assembly comprising an electronic component bonded to a substrate with a cured adhesive composition prepared from a composition comprising one or more mono- or polyfunctional maleimide compounds, or one or more mono- or polyfunctional vinyl compounds, or a combination of maleimide and vinyl compounds, a curing initiator, and optionally one or more fillers.

~~DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION~~

The maleimide and vinyl compounds used in the adhesive compositions of this invention are curable compounds, meaning that they are

capable of polymerization, with or without crosslinking. As used in this specification, to cure will mean to polymerize, with or without crosslinking. Cross-linking, as is understood in the art, is the attachment of two polymer chains by bridges of an element, a molecular group, or a compound, and in general will take place upon heating. As cross-linking density is increased, the properties of a material can be changed from thermoplastic to thermosetting.

It is possible to prepare polymers of a wide range of cross-link density by the judicious choice and amount of mono- or polyfunctional compounds. The greater proportion of polyfunctional compounds reacted, the greater the cross-link density. If thermoplastic properties are desired, the adhesive compositions can be prepared from mono-functional compounds to limit the cross-link density. A minor amount of poly-functional compounds can be added to provide some cross-linking and strength to the composition, provided the amount of poly-functional compounds is limited to an amount that does not diminish the desired thermoplastic properties. Within these parameters, the strength and elasticity of individual adhesives can be tailored to a particular end-use application.

In those cases where it is necessary to rework the assembly and thermoplastic materials are used, the electronic component can be pried off the substrate, and any residue adhesive can be heated until it softens and is easily removed.

The cross-link density can also be controlled to give a wide range of glass transition temperatures in the cured adhesive to withstand subsequent processing and operation temperatures.

In the inventive adhesive compositions, the maleimide compounds and the vinyl compounds may be used independently, or in combination. The maleimide or vinyl compounds, or both, will be present in the curable package adhesive compositions in an amount from 2 to 98 weight percent based on the organic components present (excluding any fillers).

The adhesive compositions will further comprise at least one free-radical initiator, which is defined to be a chemical species that decomposes to a molecular fragment having one or more unpaired electrons, highly reactive and usually short-lived, which is capable of initiating a chemical reaction by means of a chain mechanism. The free-radical initiator will be present in an amount of 0.1 to 10 percent, preferably 0.1 to 3.0 percent, by weight of the organic compounds (excluding any filler). The free radical curing mechanism gives a fast cure and provides the composition with a long shelf life before cure. Preferred free-radical initiators include peroxides, such as butyl peroxoates and dicumyl peroxide, and azo compounds, such as 2,2'-azobis(2-methyl-propanenitrile) and 2,2'-azobis(2-methyl-butanenitrile).

Alternatively, the adhesive compositions may contain a photoinitiator in lieu of the free-radical initiator, and the curing process may then be initiated by UV radiation. The photoinitiator will be present in an amount of 0.1 to 10 percent, preferably 1 to 5.0 percent, by weight of the organic compounds (excluding any filler). In some cases, both photoinitiation and thermal initiation may be desirable. For example, the curing process can be started by UV irradiation, and in a later processing step, curing can be completed by the application of heat to accomplish a free-radical cure.

In general, these compositions will cure within a temperature range of 80-200°C, and curing will be effected within a length of time of less than

1 minute to 60 minutes. As will be understood, the time and temperature curing profile for each adhesive composition will vary, and different compositions can be designed to provide the curing profile that will be suited to the particular industrial manufacturing process.

Suitable conductive fillers for the adhesives are silver, copper, gold, palladium, platinum. In some circumstances, nonconductive fillers may be needed, for example to adjust rheology, such as, alumina, silica, and teflon.

As used throughout this specification, the notation C(O) refers to a carbonyl group.

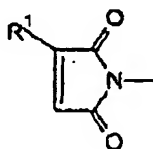
Maleimide Compounds

The maleimide compounds suitable for use in the adhesive compositions of this invention have a structure represented by the formula: $[M-X]_n-Q$, or by the formula: $[M-Z]_n-K$. For these specific formulae, when lower case "n" is the integer 1, the compound will be a mono-functional compound; and when lower case "n" is an integer 2 to 6, the compound will be a poly-functional compound.

$[M-X]_n-Q$, or by the formula: $[M-Z]_n-K$.

Formula $[M-X]_n-Q$ represents those compounds in which:

M is a maleimide moiety having the structure



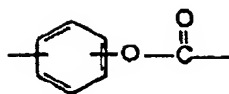
in which R¹ is H or C₁ to C₅ alkyl;

each X independently is an aromatic group selected from the aromatic groups having the structures (I) through (IV):

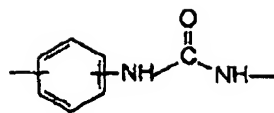
(I)



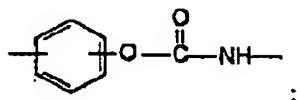
(II)



(III)

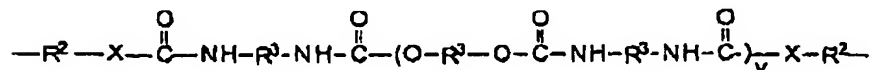


(IV)



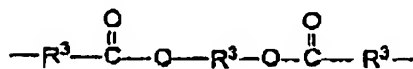
Q is a linear or branched chain alkyl, alkyloxy, alkylene, alkyleneoxy, aryl, or aryloxy alkyl amine, alkyl sulfide, alkylene amine, alkylene sulfide, aryl sulfide species, which may contain saturated or unsaturated cyclic or heterocyclic substituents pendant from the chain or as part of the backbone in the chain, and in which any heteroatom present may or may not be directly attached to X;

or Q is a urethane having the structure:



in which each R^2 independently is an alkyl, aryl, or arylalkyl group having 1 to 18 carbon atoms; R^3 is an alkyl or alkyloxy chain having up to 100 atoms in the chain, which chain may contain aryl substituents; X is O, S, N, or P; and v is 0 to 50;

or Q is an ester having the structure:



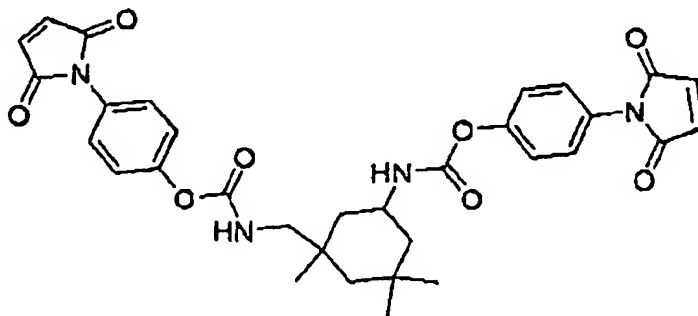
in which R^3 is an alkyl or alkoxy chain having up to 100 atoms in the chain,
which chain may contain aryl substituents;

or Q is a siloxane having the structure:

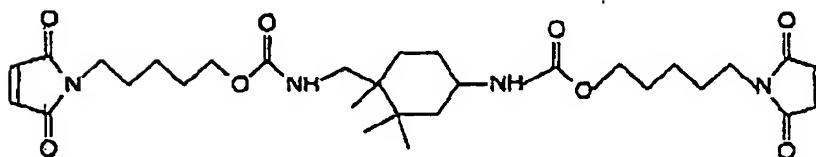
$-(CR^1_2)_e-(SiR^4-O)_f-SiR^4_2-(CR^1_2)_g-$ in which the R^1 substituent
independently for each position is H or an alkyl group having 1 to 5 carbon
atoms and the R^4 substituent independently for each position is H, an alkyl
group having 1 to 5 carbon atoms or an aryl group, and e and g are
independently 1 to 10 and f is 1 to 50; and

m is 0 or 1, and n is 1 to 6.

Preferred compositions are aliphatic bismaleimides in which the
maleimide functionality is linked to the backbone through urethane or urea
linkages, such as in the following preferred compounds:

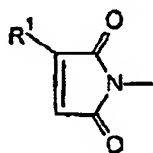


and



Formula [M-Z]_n-K represents those compounds in which

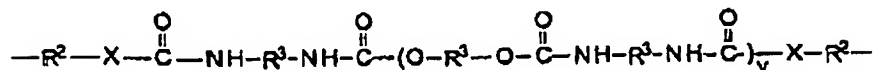
M is a maleimide moiety having the structure



in which R¹ is H or C₁ to C₃ alkyl;

Z is a linear or branched chain alkyl, alkyloxy, alkyl amine, alkyl sulfide, alkylene, alkyleneoxy, alkylene amine, alkylene sulfide, aryl, aryloxy, or aryl sulfide species, which may contain saturated or unsaturated cyclic or heterocyclic substituents pendant from the chain or as part of the backbone in the chain, and in which any heteroatom present may or may not be directly attached to K;

or Z is a urethane having the structure:



in which each R² independently is an alkyl, aryl, or arylalkyl group having 1 to 18 carbon atoms, and R³ is an alkyl or alkyloxy chain having up to 100 atoms in the chain, which chain may contain aryl substituents, and v is 0 to 50;

or Z is a siloxane having the structure:

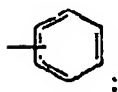


in which the R¹ substituent independently for each position is H or an alkyl group having 1 to 5 carbon atoms and the R⁴ substituent independently for each position is H, an alkyl group having 1 to 5 carbon atoms or an aryl group, and e and g are independently 1 to 10 and f is 1 to 50;

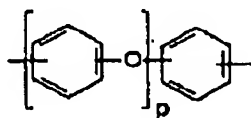
K is an aromatic group selected from the aromatic groups having the structures (VI) through (XIII) (although only one bond may be shown to

represent connection to the aromatic group K, this will be deemed to represent any number of additional bonds as described and defined by n):

(V)

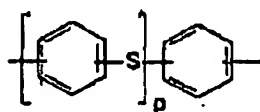


(VI)



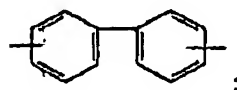
in which p is 1 to 100;

(VII)

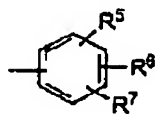


in which p is 1 to 100;

(VIII)



(IX)

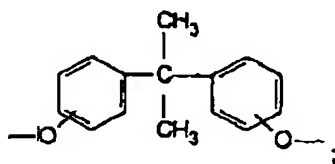


In which R⁵, R⁶, and R⁷ are a linear or branched chain alkyl,

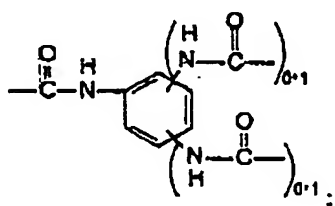
alkyloxy, alkyl amine, alkyl sulfide, alkylene, alkyleneoxy, alkylene amine, alkylene sulfide, aryl, aryloxy, or aryl sulfide species, which may contain saturated or unsaturated cyclic or heterocyclic substituents pendant from the chain or as part of the backbone in the chain, and in which any heteroatom present may or may not be directly attached to the aromatic ring; or R⁵, R⁶, and R⁷ are a siloxane having the structure $-(CR^1_2)_n-[SiR^4_2-O]_m-SiR^4_2-(CH_3)_q$ - in which the R¹ substituent is H or an alkyl group having 1 to 5 carbon

atoms and the R^4 substituent independently for each position is an alkyl group having 1 to 5 carbon atoms or an aryl group, and e is 1 to 10 and f is 1 to 50;

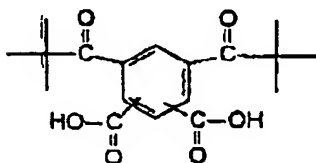
(X)



(XI)



and (XII)

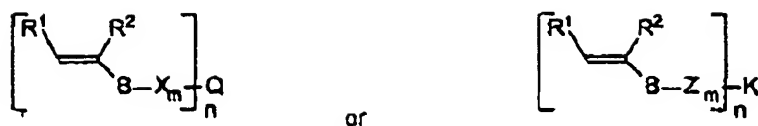


and m is 0 or 1, and n is 1 to 6.

Preferred maleimide compounds, particularly for reworkable compositions, are N-butylphenyl maleimide and N-ethylphenyl maleimide.

Vinyl Compounds

The vinyl compounds (other than the maleimides herein) suitable for use in the adhesive compositions of this invention will have the structure:

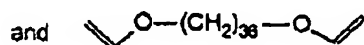
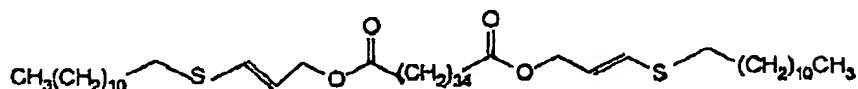


For these specific structures, when lower case "n" is the integer 1, the compound will be a mono-functional compound; and when lower case "n" is an integer 2 to 6, the compound will be a poly-functional compound.

In these structures, R¹ and R² are H or an alkyl having 1 to 5 carbon atoms, or together form a 5 to 9 membered ring with the carbons forming the vinyl group; B is C, S, N, O, C(O), O-C(O), C(O)-O, C(O)NH or C(O)N(R⁸), in which R⁸ is C₁ to C₅ alkyl; m is 0 or 1; n is 1-6; and X, Q, Z, and K are as described above.

Preferably, B is O, C(O), C(O)-O, C(O)NH or C(O)N(R⁸); more preferably B is O, C(O), O-C(O), C(O)-O, or C(O)N(R⁸).

The preferred vinyl compounds for use as adhesives are vinyl ethers or alkenyl sulfides. Examples of suitable vinyl compounds are the following:



Other Composition Components

Depending on the nature of the substrate to which the adhesive is to be bonded, the adhesive may also contain a coupling agent. A coupling agent as used herein is a chemical species containing a polymerizable functional group for reaction with the maleimide and other vinyl compound.

and a functional group capable of condensing with metal hydroxides present on the surface of the substrate. Such coupling agents and the preferred amounts for use in compositions for particular substrates are known in the art. Suitable coupling agents are silanes, silicate esters, metal acrylates or methacrylates, titanates, and compounds containing a chelating ligand, such as phosphine, mercaptan, and acetoacetate. When present, coupling agents typically will be in amounts up to 10 percent by weight, and preferably in amounts of 0.1-3.0 percent by weight, of the maleimide and other monofunctional vinyl compound.

In addition, the adhesive compositions may contain compounds that lend additional flexibility and toughness to the resultant cured adhesive. Such compounds may be any thermoset or thermoplastic material having a Tg of 50°C or less, and typically will be a polymeric material characterized by free rotation about the chemical bonds, the presence of ether groups, and the absence of ring structures. Suitable such modifiers include polyacrylates, poly(butadiene), polyTHF (polymerized tetrahydrofuran), CTBN (carboxy-terminated butadiene-acrylonitrile) rubber, and polypropylene glycol. When present, toughening compounds may be in an amount up to about 15 percent by weight of the maleimide and other monofunctional vinyl compound.

If siloxane moieties are not part of the maleimide or vinyl compound structure, siloxanes can be added to the package formulations to impart elastomeric properties. Suitable siloxanes are the methacryloxypropyl-terminated polydimethyl siloxanes, and the aminopropyl-terminated polydimethylsiloxanes, available from United Chemical Technologies and others.

Other additives, such as adhesion promoters, in types and amounts known in the art, may also be added.

Performance Properties

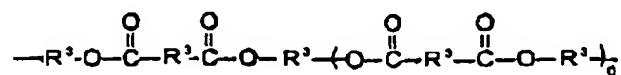
These compositions will perform within the commercially acceptable range for die attach adhesives. Commercially acceptable values for die shear for the adhesives on a 80 X 80 mil² silicon die are in the range of greater than or equal to 1 kg at room temperature, and greater than or equal to 0.5 kg at 240°C, and for warpage for a 500 X 500 mil² die are in the range of less than or equal to 70 μ m at room temperature.

The coefficient of thermal expansion (CTE) is the change in dimension per unit change in temperature for a given material. Different materials will have different rates of expansion. If the CTE is very different for elements attached together, thermal cycling can cause the attached elements to bend, crack, or delaminate. In a typical semiconductor assembly, the CTE of the chip is in the range of 2 or 3 ppm/°C; for organic circuit board substrate, the CTE is greater than 30 ppm/°C; therefore, the CTE of the adhesive is best between that of the substrate and die.

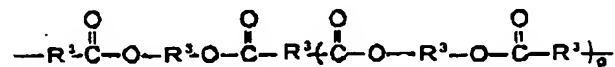
When a polymer is subjected to the application of heat, it will move through a transition region between a hard, glassy state to a soft, rubbery state. This region is known as the glass transition region or T_g. If a graph of expansion of the polymer versus temperature is plotted, the glass transition region is the intersection between the lower temperature/glassy region coefficient of thermal expansion and the higher temperature/rubbery region coefficient of thermal expansion. Above this region, the rate of expansion increases significantly. Consequently, it is preferred that the glass transition

of the polymer be higher than normal operating temperatures experienced during the application, and if reworkability is needed, that the glass transition be lower than any rework temperature.

Another embodiment of this invention includes the maleimides having the formulae $[M-X]_n-Q$ and $[M-Z]_n-K$ as described herein in which Q and Z can be an ester having the structure



or the structure



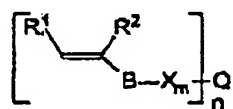
in which p is 1 to 100,

each R^3 can independently be an alkyl or alkyloxy chain having up to 100 atoms in the chain, which chain may contain aryl substituents, or

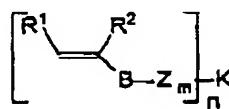
a siloxane having the structure $-(CR^1_2)_e-[SiR^4_2-O]_f-SiR^4_2-(CR^1_2)_g-$

in which the R^1 substituent independently for each position is H or an alkyl group having 1 to 5 carbon atoms, the R^4 substituent independently for each position is an alkyl group having 1 to 5 carbon atoms or an aryl group, e and g are independently 1 to 10 and f is 1 to 50.

Another embodiment of this invention includes the vinyl compounds having the structures



and

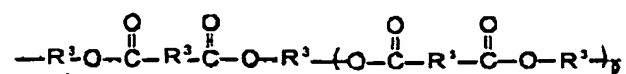


as described herein in which B is C, S, N, O, C(O), C(O)NH or C(O)N(R⁹), in which R⁹ is C₁ to C₅ alkyl.

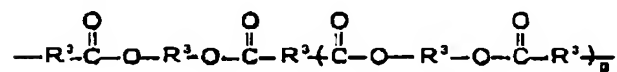
Another embodiment of this invention includes the vinyl compounds having the structures



as described herein in which Q and Z can be an ester having the structure



or the structure



in which p is 1 to 100,

each R³ can independently be an alkyl or alkyloxy chain having up to 100 atoms in the chain, which chain may contain aryl substituents,

or a siloxane having the structure



in which the R¹ substituent independently for each position is H or an alkyl group having 1 to 5 carbon atoms, the R⁴ substituent independently for each position is an alkyl group having 1 to 5 carbon atoms or an aryl group, e and g are independently 1 to 10, and f is 1 to 50.

Another embodiment of this invention includes the curable adhesive composition as described herein containing an anionic or cationic

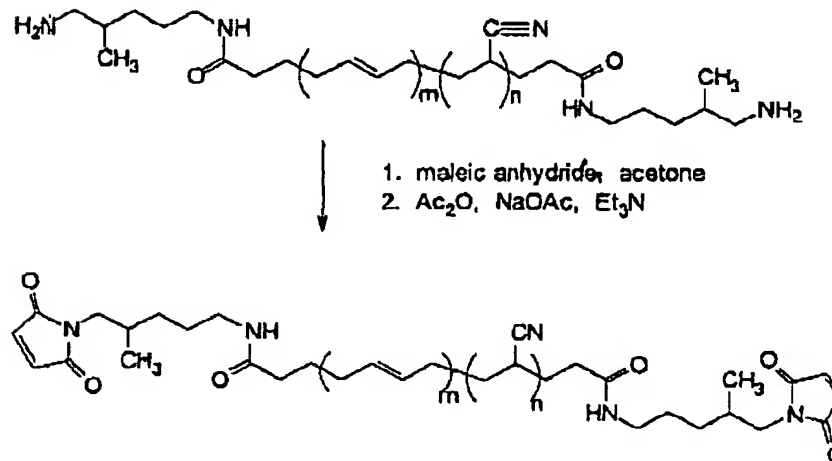
curing initiator. The types and useful amounts of such initiators are well known in the art.

EXAMPLES

Various maleimide and vinyl compounds were prepared and formulated into adhesive compositions. The compositions were investigated for viscosity and thixotropic index for the uncured composition, and for curing profile, glass transition temperature, coefficient of thermal expansion, thermal mechanical analysis, and in some cases reworkability for the cured composition.

EXAMPLE 1.

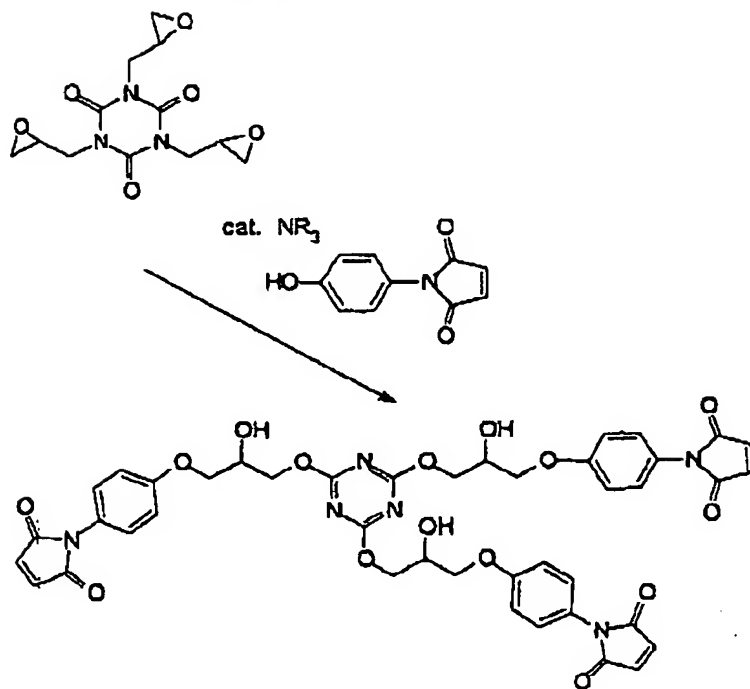
Preparation of Butadiene-Acrylonitrile Bismaleimide



Amino-terminated butadiene-acrylonitrile (sold as Hycar resin 1300 X42 ATBN by BF Goodrich, in which the m and n depicted in the structure are integers to provide a number average molecular weight of 3600) (450 g, 500 mmol based on amine equivalent weight AEW = 450g) was dissolved in CHCl_3 (1000 mL) in a 3 L four-necked flask equipped with addition funnel, mechanical stirrer, internal temperature probe and nitrogen inlet/outlet. The stirred solution was placed under nitrogen and cooled on an ice bath. The addition funnel was charged with maleic anhydride (98.1 g, 1 mol) in CHCl_3 (50 mL) and this solution was added to the reaction over 30 minutes, maintaining the internal reaction temperature below 10°C. This mixture was stirred for 30 minutes on ice, then allowed to warm to room temperature and stirred for an additional 4 hours. To the resulting slurry was added acetic anhydride (Ac_2O) (653.4 g, 6 mol), triethylamine (Et_3N) (64.8 g, 0.64 mol) and sodium acetate (NaOAc) (62.3 g, 0.76 mol). The reaction was heated to mild reflux for 5 hours, allowed to cool to room temperature, and subsequently extracted with H_2O (1 L), satd. NaHCO_3 (1 L) and H_2O (2x1 L). Solvent was removed *in vacuo* to yield the maleimide terminated butadiene acrylonitrile.

EXAMPLE 2

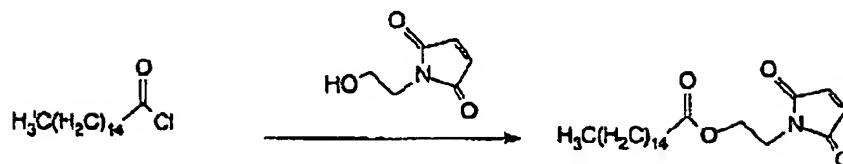
Preparation of Tris(maleimide)
Derived From Tris(epoxypropyl)isocyanurate



Tris(epoxypropyl)isocyanurate (99.0 g, 0.33 mol) is dissolved in THF (500mL) in a 2 L three-necked flask equipped with mechanical stirrer, internal temperature probe and nitrogen inlet/outlet. To this solution is added 4-hydroxyphenylmaleimide (189.2 g, 1 mol) and benzyldimethylamine (1.4 g, 0.05 wt. %). The solution is heated to 80°C for 7 hours. The reaction then is allowed to cool to room temperature, is filtered, and the filtrant washed with 5 % HCl_{aq} (500mL) and distilled H_2O (1 L). The resulting solid, triazinetris(maleimide), is vacuum dried at room temperature.

EXAMPLE 3 .

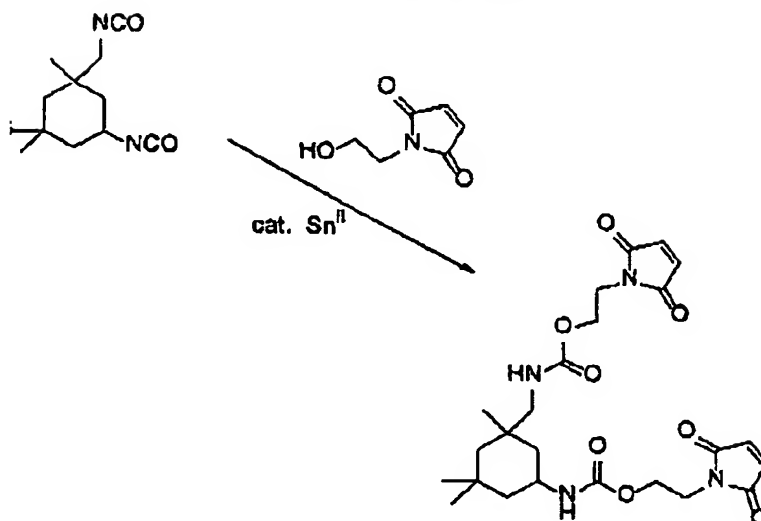
Preparation of Maleimidoethylpalmitate



Palmitoyl chloride (274.9 g, 1 mol) is dissolved in Et_2O (500 mL) in a 2 L three-necked flask equipped with mechanical stirrer, internal temperature probe, addition funnel and nitrogen inlet/outlet. NaHCO_3 (84.0 g, 1 mol) in distilled H_2O (500 mL) is added with vigorous stirring and the solution cooled on an ice bath under nitrogen. The addition funnel is charged with hydroxyethylmaleimide (141 g, 1 mol) in Et_2O (100 mL) and this solution added to the reaction over a period of 30 minutes, maintaining an internal $T < 10^\circ\text{C}$ during the addition. The reaction is stirred for another 30 minutes on ice; then allowed to warm to room temperature and stirred for 4 hours. The reaction is transferred to a separatory funnel and the isolated organic layer washed with distilled H_2O (500 mL), 5% HCl_{aq} (500 mL) and distilled H_2O (2x500 mL). The organics are isolated, dried over MgSO_4 anhyd., filtered and solvent removed *in vacuo* to yield the aliphatic maleimide.

EXAMPLE 4

Preparation of Bismaleimide Derived from
5-Isocyanato-1-(isocyanatomethyl)-
1, 3, 3-trimethylcyclohexane

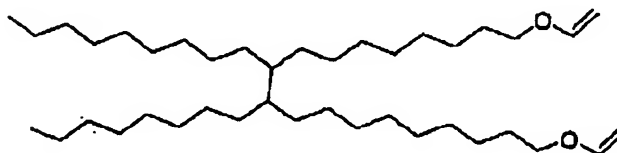


5-Isocyanato-1-(isocyanatomethyl)-1, 3, 3-trimethylcyclohexane (111.15 g, 0.5 mol) is solvated in THF (500 mL) in a 1 L three-necked flask equipped with mechanical stirrer, addition funnel and nitrogen inlet/outlet. The reaction is placed under nitrogen, and dibutyltin dilaurate (cat. Sn^{II}) (6.31 g, 10 mmol) and hydroxyethylmaleimide (141 g, 1 mol) are added with stirring, and the resulting mixture heated for four hours at 70°C. The addition funnel is charged with hydroxyethylmaleimide (141 g, 1 mol) dissolved in THF (100 mL). This solution is added to the isocyanate solution over 30 minutes, and the resulting mixture heated for an additional 4 hours at 70°C. The reaction is allowed to cool to room temperature and solvent removed *in vacuo*. The remaining oil is dissolved in CH_2Cl_2 (1 L) and washed with 10%

HCl_{23} (1 L) and distilled H_2O (2x1 L). The isolated organics are dried over MgSO_4 , filtered and the solvent removed *in vacuo* to yield the maleimide.

EXAMPLE 5

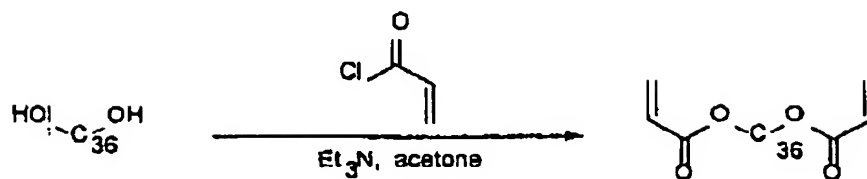
Preparation of Dimer Divinyl Ether Derived From Pripol 2033



"Dimer Divinyl Ether" (and cyclic isomers)

Bis(1, 10-phenanthroline) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (0.21 g, 0.54 mmol) was dissolved in a mixture of butyl vinyl ether (8.18 g, 81.7 mmols), heptane (100 mL) and "dimer diol" (sold as Pripol 2033 by Unichema, 15.4 g, 27.2 mmol) in 2 L three-necked flask equipped with a mechanical stirrer under nitrogen. This solution was heated to light reflux for 6 h. The solution was allowed to cool to room temperature and subsequently poured onto activated carbon (20 g) and stirred for 1 hour. The resulting slurry was filtered, and excess butyl vinyl ether and heptane were removed *in vacuo* to yield the divinyl ether as a yellow oil. The product exhibited acceptable ^1H NMR, FT-IR and ^{13}C NMR spectral characteristics. Typical viscosity – 100 cPs.

EXAMPLE 6

Preparation of Dimer Diacrylate
Derived From Dimer Diol (Pripol 2033)

A dimer diol (sold as Pripol 2033 by Unichema, 284.4 g, 500 mmol) is dissolved in dry acetone (500 mL) in a 1 L three-necked flask equipped with mechanical stirrer, addition funnel and internal temperature probe under nitrogen. Triethylamine (101.2 g, 1 mol) is added to this solution and the solution cooled to 4°C on an ice bath. Acryloyl chloride (90.5 g, 1 mol) solvated in dry acetone (100 mL) is charged into the addition funnel and added to the stirred reaction solution over the course of 60 minutes, maintaining an internal temperature <10°C. This solution is stirred on ice for an additional 2 hours, then allowed to warm to room temperature and stirred for 4 hours. Bulk solvent is removed *via* a rotary evaporator, and the remaining residue solvated in CH₂Cl₂ (1 L). This solution is washed with 5% HCl_{aq} (800 mL), and H₂O (2x800mL). The isolated organics are dried over MgSO₄ anhyd. and filtered, and the solvent removed *in vacuo* to yield the diacrylate as an oil.

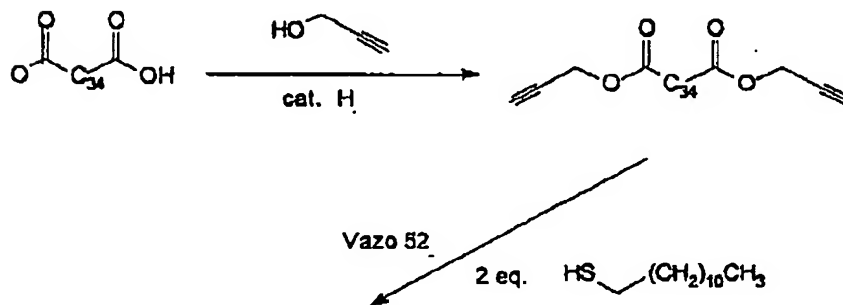
EXAMPLE 7

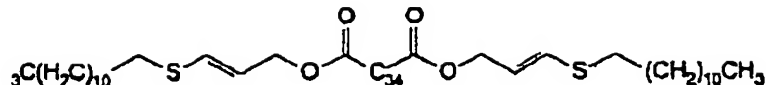
Preparation of N-ethylphenyl Maleimide

4-Ethyl aniline (12.12g) was dissolved in 50 ml of anhydrous ethyl ether and slowly added to a stirred solution of 9.81 g of maleic anhydride in 100ml of anhydrous ethyl ether chilled in an ice bath. After completion of the addition, the reaction mixture was stirred for 30 minutes. The light yellow crystals were filtered and dried. Acetic anhydride (200 ml) was used to dissolve the maleamic acid and 20 g of sodium acetate. The reaction mixture was heated in an oil bath at 160°C. After 3 hours of reflux, the solution was cooled to room temperature, placed in a 1L beaker in ice water and stirred vigorously for 1 hour. The product was suction-filtered and recrystallized in hexane. The collected crystalline material was dried at 50°C in a vacuum oven overnight. FTIR and NMR analysis showed the characteristics of ethyl maleimide.

EXAMPLE 8

Preparation of Bis(alkenylsulfide)





Dimer acid (sold under the trademark Empol 1024 by Unichema) (574.6 g, 1 mol) and propargyl alcohol (112.1 g, 2 mol) are solvated in toluene (1 L) in a 3 L three-necked flask equipped with mechanical stirring and a Dean-Stark distillation apparatus. Concentrated H_2SO_4 (6 mL) is added and the solution refluxed for 6 hours until 36 mL of H_2O is azeotropically distilled. The solution is allowed to cool to room temperature, is washed with H_2O (2X1L), dried over MgSO_4 anhyd. and the solvent removed *in vacuo* to yield the propargyl ester intermediate as an oil.

This ester intermediate (650.7 g, 1 mol) is solvated in THF (200 mL) in a 1L three-necked flask equipped with reflux condensor, mechanical stirrer and internal temperature probe under nitrogen. Lauryl mercaptan (404.8 g, 2 mol) and 2,2'-azobis(2,4-dimethylpentanenitrile) (sold under the trademark Vazo 52 by DuPont) (11 g) are added and the resulting mixture heated to 70°C on an oil bath with stirring for 7 hours. The reaction is allowed to cool to room temperature and solvent removed *in vacuo* to yield the alkenyl sulfide as an oil.

EXAMPLE A.

Preparation of 6-maleimidocaproic acid

6-maleimidocaproic acid



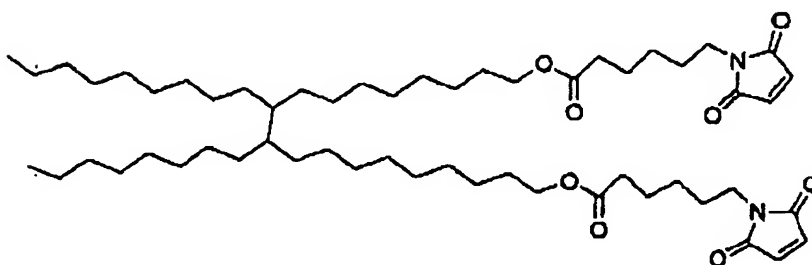
The acid functional maleimide, 6-maleimidocaproic acid, was synthesized using known methodology.¹ Aminocaproic acid (100 g, 7.6×10^{-1} mols) was dissolved in glacial acetic acid (50 mL) in a 500 mL four-necked flask equipped with mechanical stirring, an internal temperature probe and an addition funnel. The addition funnel was charged with a solution of maleic anhydride (74.8 g, 7.6×10^{-1} mols) dissolved in acetonitrile (75 mL). This solution was added to the aminocaproic acid at room temperature dropwise over 1 hour, maintaining an internal reaction temperature less than 35°C. The reaction was stirred for three hours after the addition was complete. The reaction slurry was filtered, and the isolated filtrate was dried in a vacuum oven (P-25 T) overnight at 70°C to yield 166 g of off white solid (95%). The product amic acid exhibited FT-IR and ¹H NMR spectral characteristics consistent with literature data.

The amic acid described above (166 g, 7.2×10^{-1} mols) was solvated in a solution of toluene (200 mL), benzene (200 mL) and triethylamine (211 mL, 1.51 mol) in a 1 L three-necked flask equipped with mechanical stirring and a Dean-Stark trap under nitrogen. This solution was heated to reflux for 4 h and the water produced collected in the Dean-Stark trap. Distilled water (400 mL) was added to the reaction flask to dissolve the triethylammonium salt of the product which largely separated from the bulk solution during the reaction. This aqueous layer was isolated, acidified to pH=1 with 50% HCl, and extracted with ethyl acetate (600 mL). This organic layer was washed with distilled water (400 mL). The isolated organic layer was dried over MgSO₄, followed by solvent removal *in vacuo* to yield an off white solid (76.2

g, 50%). The product 6-maleimidocaproic acid was spectrographically identical to literature material by FT-IR and ^1H NMR.

EXAMPLE B.

Preparation of "Dimer Diester Bismaleimide"



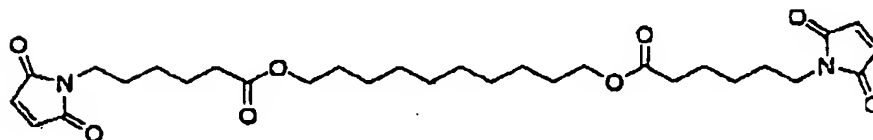
"Dimer Diester Bismaleimide" (and cyclic isomers)

Pripol 2033 ("dimer diol", Uniqema, 92.4 g, 1.69×10^{-1} mols), 6-maleimidocaproic acid (75.0 g, 3.55×10^{-1} mols) and H_2SO_4 (0.60 mL, $\sim 8.5 \times 10^{-3}$ mols) were slurried in toluene (300 mL) in a 1 L four-necked flask equipped with mechanical stirrer, a Dean-Stark trap and an internal temperature probe under nitrogen. The reaction was heated to light reflux for two hours and the water evolved collected in the Dean-Stark trap. The trap was drained and ~ 50 mL of toluene solvent was distilled off of the reaction to remove trace moisture and drive the esterification equilibrium to completion. The reaction was allowed to cool to room temperature, additional toluene (100 mL) was added (on the laboratory scale it is preferable to add diethyl ether in place of toluene at this point), and the solution was washed with saturated NaHCO_3 aq. (300 mL) and distilled water (300 mL). The organic layer was

isolated and dried over anhydrous MgSO_4 , and the solvent removed *in vacuo* to yield an orange oil (107.2 g, 68%). The material can be further purified by eluting a toluene solution of the resin through a short plug of silica or alumina. This liquid bismaleimide resin exhibited acceptable FT-IR, ^1H NMR, and ^{13}C NMR data. Typical η ~2500 cPs.

EXAMPLE C.

Preparation of "Decane Diol Diester Bismaleimide"

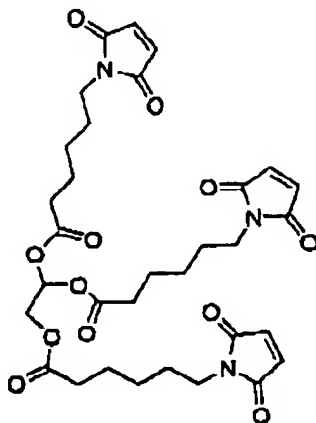


"Decane Diol Diester Bismaleimide"

The general procedure described in Example B. was applied substituting decane diol (29.5 g, 1.69×10^{-1} mols) for Pripol 2033. This process yielded a solid, moderately soluble bismaleimide (54.9 g, 58%). The product exhibited satisfactory FT-IR and ^1H NMR data.

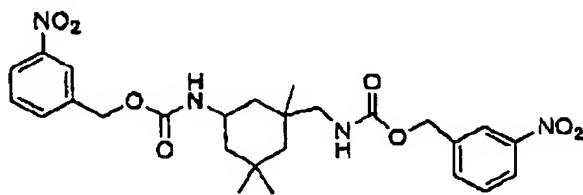
EXAMPLE D

Preparation of "Glycerol Triester Tris(maleimide)"



The protocol outlined in example B. was utilized substituting glycerol (10.4 g, 1.13×10^{-1} mol) for Pripol 2033. The product was a viscous liquid which exhibited acceptable FT-IR and ^1H NMR data.

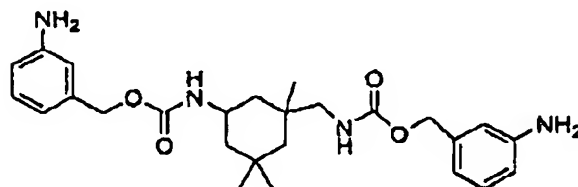
EXAMPLE E.

Preparation of "Bis(*m*-nitrobenzyl carbamate) of IPDI""Bis(*m*-nitrobenzyl carbamate) of IPDI"

Isophorone diisocyanate ("IPDI", 100.0 g, 4.5×10^{-1} mols), *m*-nitrobenzyl alcohol (137.8 g, 9.0×10^{-1} mols) and dibutyl tin dilaurate (2.8 g, 4.5×10^{-3} mols) were solvated in dry toluene (1500 mL) in a 2L three-necked flask equipped with mechanical stirrer, reflux condensor and internal temperature probe under nitrogen. The resulting solution was heated to 90°C for 4 h. No isocyanate band was observed in the IR of the solids portion of the sample. The solution was allowed to cool to room temperature and washed with distilled H₂O (100 mL). The organic layer was isolated and solvent removed *in vacuo* to yield a yellow liquid which exhibited acceptable FT-IR and ¹H NMR characteristics.

EXAMPLE F.

Preparation of "Bis(*m*-aminobenzyl carbamate) of IPDI"



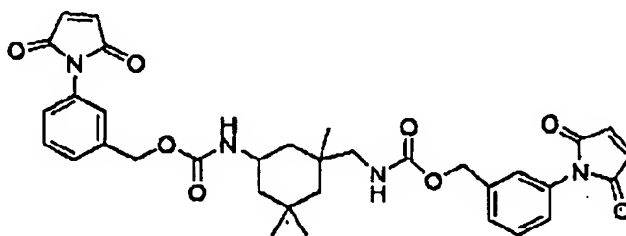
"Bis(*m*-aminobenzyl carbamate) of IPDI"

The dinitro compound from Example E. (8.28 g, 1.57×10^{-2} mols) was dissolved in ethanol (100 mL) in a 500 mL three-necked round bottom flask equipped with magnetic stirring under nitrogen. Cyclohexene (28.5 mL, 2.82×10^{-1} mols) was added, followed by 5% Pd/C (4.14 g). The resulting slurry was refluxed lightly for 6.5 h. The FT-IR of a filtered aliquot of this

solution exhibited no nitro stretching bands at 1529 cm^{-1} and 1352 cm^{-1} . The bulk solution was allowed to cool to room temperature and filtered. Solvent was removed *in vacuo* to yield a yellow semisolid (6.6 g, 90%) which exhibited acceptable FT-IR and ^1H NMR spectral characteristics.

EXAMPLE G.

Preparation of "Bis(*m*-maleimidobenzyl carbamate) of IPDI"



"Bis(*m*-maleimidobenzyl carbamate) of IPDI"

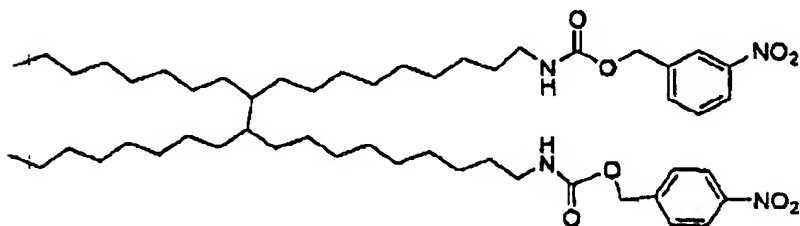
The diamine from Example F (6.6 g, 1.41×10^{-2} mols) was solvated in acetone (60 mL) in a 250 mL four-necked flask equipped with magnetic stirrer and addition funnel under nitrogen and cooled to 4°C . Maleic anhydride (2.76 g, 2.82×10^{-2} mols) dissolved in acetone (20 mL) was added over the course of 30 minutes. The resulting solution was stirred at 4°C for 1 h, and subsequently was allowed to warm to room temperature and stirred overnight. FT-IR analysis indicated no maleic anhydride remained as judged by the absence of the anhydride stretching band at 1810 cm^{-1} .

To the above amic acid solution was added acetic anhydride (8.6 mL, 9.0×10^{-2} mols), triethylamine (1.26 mL, 9.0×10^{-2} mols) and sodium acetate (0.88 g, 1.1×10^{-2} mols). The resulting solution was refluxed lightly for 4 h

under nitrogen. The reaction was allowed to cool to room temperature and bulk solvent was removed *in vacuo*. The resulting viscous liquid was resolvated in methylene chloride (200 mL) and extracted with distilled water (3x200 mL). The organics were then dried over MgSO_4 anhyd., filtered and solvent removed *in vacuo* to yield a light brown solid (6.75 g, 76%). This material exhibited acceptable FT-IR and ^1H NMR spectral features.

EXAMPLE H.

Preparation of "Bis(*m*-nitrobenzyl carbamate) of DDI 1410"



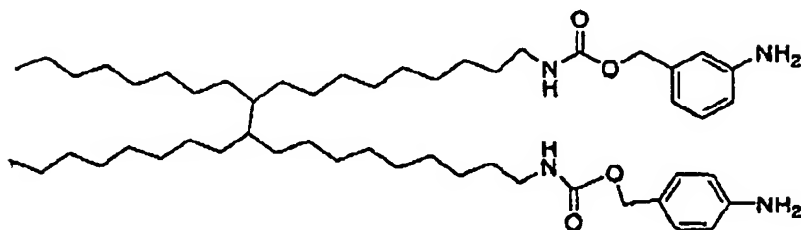
"Bis(*m*-nitrobenzyl carbamate) of DDI 1410" (and cyclic isomers)

DDI 1410 (Henkel, "Dimer Diisocyanate", 99.77 g, 1.65×10^{-1} mols based on 13.96 % NCO), *m*-nitrobenzyl alcohol (50.8 g, 3.32×10^{-1} mols) and dibutyltin dilaurate (0.5 mL, 8.3×10^{-4} mols) were solvated in toluene (150 mL) in a 1 L four-necked flask equipped with mechanical stirrer, reflux condensor and internal temperature probe under nitrogen. The reaction was heated to 85°C for 2.5 h. FT-IR analysis of an aliquot of the reaction indicated complete consumption of isocyanate functionality as judged by the lack of a band at 2272 cm^{-1} . Solvent was removed from the reaction *in vacuo* to yield a yellow oil which solidified upon standing at room temperature (152.4 g, 102% (trace

toluene)). This solid exhibited satisfactory FT-IR and ^1H NMR spectral features.

EXAMPLE I.

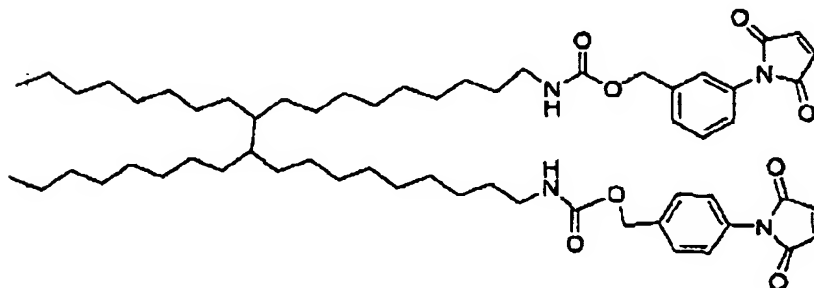
Preparation of "Bis(*m*-aminobenzyl carbamate) of DDI 1410"



"Bis(*m*-aminobenzyl carbamate) of DDI 1410" (and cyclic isomers)

The diamine product of Example H (39.6 g, 4.32×10^{-2} mols) and stannous chloride dihydrate (97.55 g, 4.32×10^{-1} mols) were slurried in ethyl acetate (300 mL) in a 1L three-necked flask equipped with mechanical stirrer and a reflux condensor under nitrogen. The reaction was heated to light reflux and stirred vigorously for 3 h. The solution was allowed to cool to room temperature and brought to pH 7-8 with a solution of saturated sodium bicarbonate. The mixture was pushed through a 25 micron filter to yield a mixture which separated into a cloudy aqueous layer and a moderately clear organic layer. The aqueous layer was isolated and washed with ethyl acetate (100 mL). The organic layers were combined, washed with distilled water (300 mL) and dried over anhydrous MgSO_4 . The slurry was filtered and solvent removed from the filtrate *in vacuo* to yield yellow, sticky solid (33.8 g, 92%).

EXAMPLE J.

Preparation of "Bis(*m*-maleimidobenzyl carbamate) of DDI 1410""Bis(*m*-maleimidobenzyl carbamate) of DDI 1410" (and cyclic isomers)

Maleic anhydride (15.4 g, 1.57×10^{-2} mols) was dissolved in acetone (300 mL) in a 2 L four-necked flask equipped with mechanical stirrer, internal temperature probe and addition funnel under nitrogen. This solution was cooled to $\sim 4^{\circ}\text{C}$ on an ice bath. A solution of the diamine prepared in Example I (63.4 g, 7.48×10^{-2} mols) in acetone (70 mL) was charged to the addition funnel and added to the maleic anhydride solution over a period of 30 minutes maintaining an internal temperature of $< 10^{\circ}\text{C}$. The resulting solution was stirred for 1 h and subsequently allowed to warm to room temperature and stir for 2 h.

To this solution of amic acid was added acetic anhydride (24.7 mL, 2.62×10^{-1} mols), triethylamine (6.25 mL, 4.48×10^{-2} mols) and manganese acetate tetrahydrate (0.37 g, 1.50×10^{-3} mols). This solution was heated to light reflux for 6.5 h, then allowed to cool to room temperature. Bulk solvent was removed *in vacuo*, and the resulting dark liquid was dissolved in diethyl ether (500 mL). This solution was washed with dist. H_2O (500 mL). The isolated organic layer was then washed with saturated NaHCO_3 aq. (500 mL).

and again with dist. H₂O (500 mL). The organics were isolated, dried over anhyd. MgSO₄, and solvent removed *in vacuo* to yield a viscous orange oil. This material exhibited FT-IR, ¹H NMR and ¹³C NMR spectral features consistent with the expected bismaleimide product.

EXAMPLE AA.

Low Stress Die Attach Adhesive Formulation and Die Shear Strengths on Various Leadframes

A silver filled die attach adhesive formulation having a viscosity of 9011 cPs (5 rpm, cone and plate) and thixotropic index of 5.36 was produced by combining the following at room temperature using a mechanical mixer:

Liquid bismaleimide of Example B:	2.644 g
Dimer divinyl ether of Example 5:	2.644 g
Ricon 131MA20 (Ricon Resins, Inc.):	0.661 g
Silquest A-174 (Witco Corp.):	0.040 g
USP-90MD (Witco Corp.):	0.099
XD0026 (NSCC trade secret):	0.119
SF-96 silver flake	23.794

The resulting paste was dispensed onto various metal leadframes as detailed below, and 120 x120 mil silicon die were placed onto the adhesive bead to produce an approximately 1 mil bondline. Samples were "snap cured" at 200°C for 60 seconds, and die shear strengths at room temperature and 240°C were measured. These samples were then subjected to elevated temperature and humidity (85°C/85% RH) for 48 hours. Die shear strengths

were then again measured at room temperature and 240°C. Results are tabulated in Table 1.

Table 1. Die Shear Strengths (DSS) of Maleimide/Vinyl Ether Die Attach Adhesive

Cure Profile	No Moisture Exposure		After Moisture Exposure (48 h/85°C/85 RH)	
	60 s/200°C		60 s/200°C	
	25°C	240°C	25°C	240°C
Cu leadframe DSS (kg)	4.88+/- 0.25	1.46+/-0.35	6.54+/-0.82	1.84+/-0.76
Ag-Cu leadframe DSS (kg)	5.29+/- 0.34	2.17+/-0.43	9.50+/-1.88	1.56+/-0.72
Pd-Cu DSS (kg)	5.52+/- 0.39	1.99+/-0.44	11.9+/-1.3	3.53+/-0.66

Typical moisture uptake for these devices after saturation at 85°C/85% RH was 0.18 weight percent. Weight loss during cure was 0.16+/-0.05 weight percent.

EXAMPLE BB.

HAST Testing of Maleimide/Vinyl Ether Die Attach Adhesive

Similarly to Example AA, 120x120 mil die were attached to leadframes of various compositions utilizing the adhesive composition given in Example AA. The bonded die were then cured using "snap cure" (60 s/200°C) and "fast oven cure" conditions (15 min./175°C). The resulting cured devices were subjected to simulated HAST testing conditions (130°C, 85% RH) for 130 hours. The devices exhibited good adhesion as measured by die shear strength (DSS) at both room temperature and elevated temperature as shown in Table 2.

Table 2. Die Shear Strengths after simulated HAST Testing

Cure Profile	60 s/200°C		15 minutes/175°C	
Test Temperature	25°C	240°C	25°C	240°C
Cu leadframe DSS (kg)	15.3+/-1.8	1.12+/-0.35	17.2+/-0.8	1.25+/-0.39
Ag-Cu leadframe DSS (kg)	16.3+/-1.9	2.81+/-0.55	14.8+/-1.8	2.6+/-1.6
Pd-Cu DSS (kg)	15.7+/-1.7	3.04+/-0.46	14.4+/-0.7	2.96+/-0.90

**Example CC. Warpage of Large Die Bonded
with Maleimide/Vinyl Ether Die Attach Adhesive**

The die attach composition described in Example AA. was used to bond 500x500 mil die to Pd-Cu leadframes. The assembled pieces were "snap cured" and measured for die warpage at several temperatures and times. Typical results are given in Table 3. The performance exhibited by this adhesive qualifies it as a "low stress" material.

Table 3. Warpage of Maleimide/Vinyl Ether Die Attach Adhesive on 500x500 mil Die

Thermal History	1 min/200°C	+1 min/240°C	+4 h/175°C
Warpage (μm)	10.4+/-1.3	11.9+/-1.4	14.1+/-1.6

**EXAMPLE DD. Thermal Analysis of Maleimide/Vinyl Ether Die Attach
Adhesive**

The composition of Example AA. was used to produce ~1 mil films using a drawdown bar. The films were "snap cured" (60 s, 200°C) on a hot plate or oven cured (4 h/175°C) and characterized by dynamic mechanical analysis (DMA). Results are summarized in Table 4.

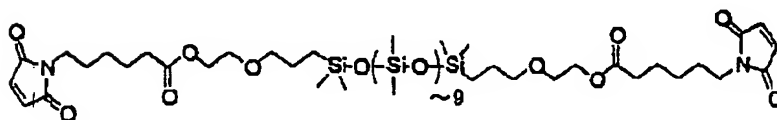
Table 4. Thermal Analysis of
Maleimide/Vinyl Ether Die Attach Films

Cure Profile	60 s/200°C	4 h/175°C
T_g (°C)	-1	35
Modulus (E') at -65°C (psi)	421,300	513,900
Modulus (E') at 100°C (psi)	5,864	23,980

The materials exhibited moduli below T_g typical of a low stress adhesive. The materials' moduli at temperatures above T_g are sufficient to withstand typical wirebonding conditions without failure.

EXAMPLE EE

Preparation of a siloxane bismaleimide



Carbinol-terminal siloxane (DMS-C15, Gelest Inc.; 27.26 g, 27.2 mmol) and *N,N*-dimethylaminopyridine (DMAP; 0.07 g, 0.55 mmol) were solvated in CH_2Cl_2 (200 mL) in a 500 mL four-necked flask equipped with mechanical stirring, addition funnel and internal temperature probe under nitrogen. This solution was cooled to -5°C on an ice bath. A solution of dicyclohexylcarbodiimide (DCC; 14.06 g, 68.1 mmol) in CH_2Cl_2 (50 mL) was charged into the addition funnel. This DCC solution was added to the siloxane/DMAP solution over the course of 45 minutes while maintaining an

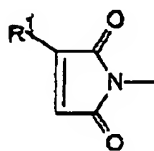
Internal temperature of $<10^{\circ}\text{C}$. This solution was stirred on the ice bath for two hours, at which point FT-IR analysis of an aliquot of the solution indicated the presence of ester (1740 cm^{-1}) and residual DCC (2120 cm^{-1}). The solution was allowed to warm to room temperature and stirred for an additional three hours. FT-IR analysis still indicated the presence of DCC. Acetic acid (20 mL) was added to the reaction and the solution was stirred for an additional one hour, at which point FT-IR indicated no residual DCC. The solution was filtered to remove precipitated dicyclohexylurea (DCU), and solvent was removed from the filtrate *in vacuo*. The remaining oil was re-solvated in heptane (200 mL) and cooled to -5°C for one week. The resulting solution was filtered from a precipitated reddish solid to yield a light brown solution. This solution was slurried with silica gel (10 g) for one hour at room temperature, filtered and solvent removed *in vacuo* to yield a light brown liquid which exhibited acceptable ^1H NMR, ^{29}Si NMR and FT-IR spectral features.

3. Claims

~~What is claimed is:~~

1. A curable adhesive composition for use in bonding an electronic component to a substrate comprising a maleimide compound and a curing initiator selected from the group consisting of a free-radical initiator, a photoinitiator, and a combination of those, the maleimide compound having the formula $(M-X_n)_n-Q$ in which n is 1 to 6, and

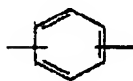
(a) M is a maleimide moiety having the structure:



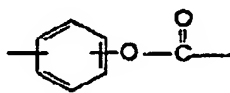
in which R^1 is H or an alkyl group having 1 to 5 carbon atoms;

(b) X is an aromatic group selected from the group of aromatic groups having the structures:

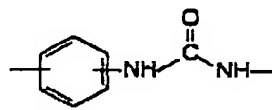
(I)



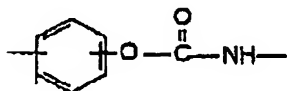
(II)



(III)



and (IV)



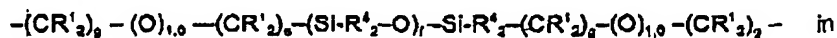
; and

(c) Q is an ester having the structure:



in which R^3 is a siloxane having the

structure

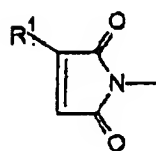


in which the R^1 substituent independently for each position is H or an alkyl group

having 1 to 5 carbon atoms, R^3 is a linear or branched chain alkyl or alkylene oxy having 1 to 20 carbon atoms, R^4 substituent independently for each position is an alkyl group having 1 to 5 carbon atoms or an aryl group, e and g are independently 1 to 10, and f is 1 to 50.

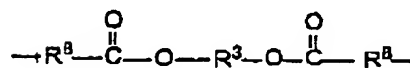
2. A curable adhesive composition for use in bonding an electronic component to a substrate comprising a maleimide compound and a curing initiator selected from the group consisting of a free-radical initiator, a photoinitiator, and a combination of those, the maleimide compound having the formula $M_n - Q$ in which n is 1 to 6, and

(a) M is a maleimide moiety having the structure:

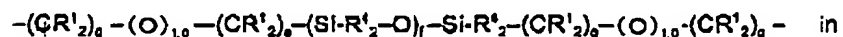


in which R^1 is H or an alkyl group having 1 to 5 carbon atoms;

(b) Q is an ester having the structure:

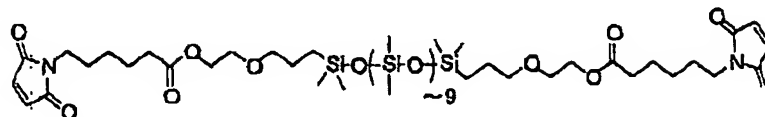


in which R^3 is a siloxane having the structure



in which the R^1 substituent independently for each position is H or an alkyl group having 1 to 5 carbon atoms, R^3 is a linear or branched chain alkyl or alkylene oxy having 1 to 20 carbon atoms, R^4 substituent independently for each position is an alkyl group having 1 to 5 carbon atoms or an aryl group, e and g are independently 1 to 10, and f is 1 to 50.

3. A curable adhesive composition according to claim 2 in which the maleimide compound has the formula



4. An electronic assembly comprising an electronic component bonded to a substrate with a cured adhesive composition prepared from a composition according to any one of the preceding claims.

1. Abstract

A thermoplastic or thermosetting adhesive for bonding an electronic component to a substrate in which the adhesive is cured in situ from a curable composition comprises one or more poly- or mono-functional maleimide compounds, or one or more poly- or mono-functional vinyl compounds other than maleimide compounds, or a combination of maleimide and vinyl compounds, a curing Initiator and optionally, one or more fillers.

2. Representative Drawing

None